

Studien zur Synthese und Struktur mono- sowie multimetallischer Komplexe

Dissertation

zur Erlangung eines akademischen Grades der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

M. Sc. Melike Bayram

geboren am 09.12.1988 in Duisburg

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

September 2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2013 bis September 2016 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz an der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Malte Behrens

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Tag der Disputation: 01.12.2016

Für meine Familie, meine Freunde und meinen Freund

*You see, the chemists have a complicated way of counting:
instead of saying "one, two, three, four, five protons,"
they say, "hydrogen, helium, lithium, beryllium, boron."*

Richard Feynman

Essen, 22.09.2016

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Studien zur Synthese und Struktur mono- sowie multimetallischer
Komplexe“**

selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt zu haben sowie alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben. Außerdem versichere ich diese oder eine ähnliche Arbeit noch nicht bei einer anderen Universität eingereicht zu haben.

Melike Bayram

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Monometallische Komplexe	1
1.2. Multimetallische Komplexe	5
2. Ziel der Arbeit	9
3. Theoretischer Teil	11
3.1. Reaktivitätsstudien bidentater Ligandensysteme	11
3.1.1. Diimidosulfinatkomplexe	11
3.1.2. Berylliumkomplexe <i>N,N'</i> -chelatisierender Liganden	24
3.1.3. Bisiminophosphoranmethanid- und -methandiidkomplexe	33
3.2. Reaktivitätsstudien multidentater (CH ₂) _n -verbrückter Ligandensysteme	47
3.2.1. α,ω -Bisharnstoffe	47
3.2.2. Zinkbisharnstoffkomplexe	48
3.2.3. α,ω -Biscarbodiimide	54
3.2.4. Aluminiumbisamidinatkomplexe	56
4. Zusammenfassung und Ausblick	71
4.1. Diimidosulfinatkomplexe	71
4.2. Berylliumamidinat- und -diimidosulfinatkomplexe	72
4.3. Bisiminophosphoranmethanid- und -methandiidkomplexe	74
4.4. Zinkbisharnstoffkomplexe	76
4.5. Aluminiumbisamidinatkomplexe	77
5. Experimenteller Teil	79
5.1. Arbeitstechniken	79
5.2. Analysemethoden	79
5.2.1. NMR-Spektroskopie	79
5.2.2. IR-Spektroskopie	81
5.2.3. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	83
5.3. Analytik	85
5.3.1. NMR-Spektren	85
5.3.2. IR-Spektren	85
5.3.3. Schmelzpunktbestimmung	85
5.3.4. Elementaranalyse	86
5.3.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	86
5.4. Verwendete Chemikalien	87
5.5. Reaktivitätsstudien bidentater Ligandensystemen	88
5.5.1. Zinkdiimidosulfinatkomplexe	88

5.5.2.	Diimidosulfinatkomplexe mit Metallen der Gruppe 4	89
5.5.3.	Berylliumamidinat- und -diimidosulfinatkomplexe	95
5.5.4.	Zinkbisiminophosphoranmethanidkomplexe	99
5.5.5.	Berylliumbisiminophosphoranmethanid- und methadiidkomplexe....	101
5.6.	Reaktivitätsstudien multidentater (CH ₂) _n -verbrückter Ligandensysteme..	104
5.6.1.	α,ω-Bisharnstoffe.....	104
5.6.2.	Zinkbisharnstoffkomplexe	105
5.6.3.	α,ω-Biscarbodiimide	108
5.6.4.	Dinukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe.....	109
5.6.5.	Tetranukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe.....	111
5.6.6.	Zyklische Aluminiumbisamidinatkomplexe	114
5.6.7.	Alkolische Hydrolyse der Aluminiumbisamidinatkomplexe.....	116
6.	Literaturverzeichnis	118
7.	Abkürzungsverzeichnis	129
8.	Kristallographischer Anhang	131
	Danksagung	155
	Teilnahme an Fachkonferenzen.....	157
	Publikationsliste	159
	Lebenslauf.....	161

1. Einleitung

1.1. Monometallische Komplexe

Seit vielen Jahren stehen Cp-Liganden, mono- und dianionische N,N' - oder N,O -chelatisierende Liganden wie Amidinate $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$, Ketoiminate $[\text{C}((\text{CR})_2\text{ONR})]^-$, β -Diketimate $[\text{C}(\text{C}(\text{R})\text{NR})_2]^-$ (**a**) sowie Guanidinate $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR})_2]^-$ (**b**) ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) bereits im Fokus der Forschung und auch dieses Jahr wurden sie wieder intensiv untersucht (Abb. 1.1).^[1,2]

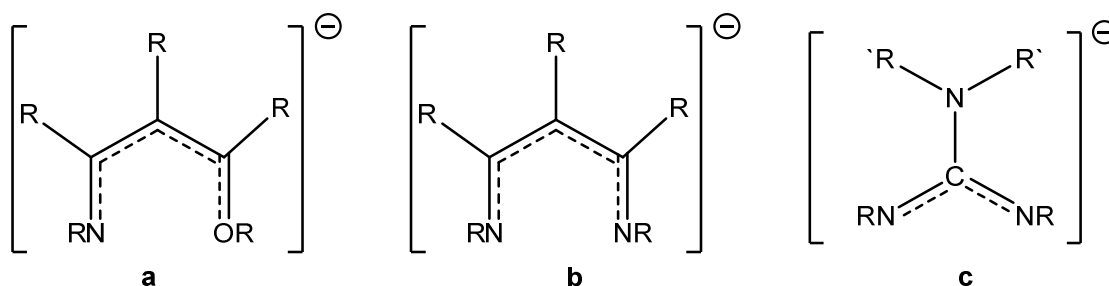


Abb. 1.1: Lewisstrukturen der Ketoiminate^[2] $[\text{C}((\text{CR})_2\text{ONR})]^-$ (**a**), β -Diketimate $[\text{C}(\text{C}(\text{R})\text{NR})_2]^-$ ^[3] (**b**) und Guanidinate $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR})_2]^-$ ^[4] (**c**).

Ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften sind gut durch die Variation ihrer Reste einstellbar, was sie zu beliebten Liganden für die Darstellung von metallorganischen Komplexverbindungen macht.^[5,6]

So werden sterisch besonders anspruchsvoll substituierte Liganden mit Dipp- oder Terphenylresten gerne zur Stabilisierung von niedervalenten Metallverbindungen eingesetzt.^[7] Jones *et al.* konnten 2007 z. B. unter Verwendung von sperrigen Liganden die ersten stabilen niedervalenten Magnesiumverbindungen $(\text{L})\text{MgMg}(\text{L})$ ($\text{L} = (\text{Dipp})\text{NC}(\text{Ni-Pr}_2)\text{N}(\text{Dipp})^-$, $(\text{DippNCMe})_2\text{CH}^-$) synthetisieren, in denen die Magnesiumatome die formale Oxidationsstufe +I annehmen.^[8] Auch Power *et al.* konnten verschiedene niedervalente Komplexe $[\text{Ar}^-\text{MMAr}^-]$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Cr}$; $\text{Ar}^- = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(Dipp)}_2$) synthetisieren.^[9] Durch kinetische Stabilisierung wurden von Tsai *et al.* formale Cr-Cr- sowie Mo-Mo-Fünffachbindungen $[\text{M}_2[\mu-\eta^2\text{-HC}(\text{NDipp})_2]_2]$; $\text{M} = \text{Cr}^{[10]}$, $\text{Mo}^{[11]}$) realisiert. Ebenso konnten Jones *et al.* eine Cr-Cr-Fünffachbindungen in dem Komplex $[\text{Cr}[\mu\text{-N}(\text{Ar}^-)\text{C}(\text{R})\text{N}(\text{Ar}^-)]_2]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$; $\text{Ar}^- = 2,6\text{-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$) nachweisen.^[12] Unter Verwendung des noch sperrigeren Guanidinatliganden wurden von Kempe *et al.* die mit 1.7293 Å kürzeste bisher

bekannte Cr-Cr-Fünffachbindung, die in dem Komplex $[\text{Cr}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{NC}(\text{N-Dipp})_2]_2]$ zu finden ist, publiziert (Abb. 1.2).^[13]

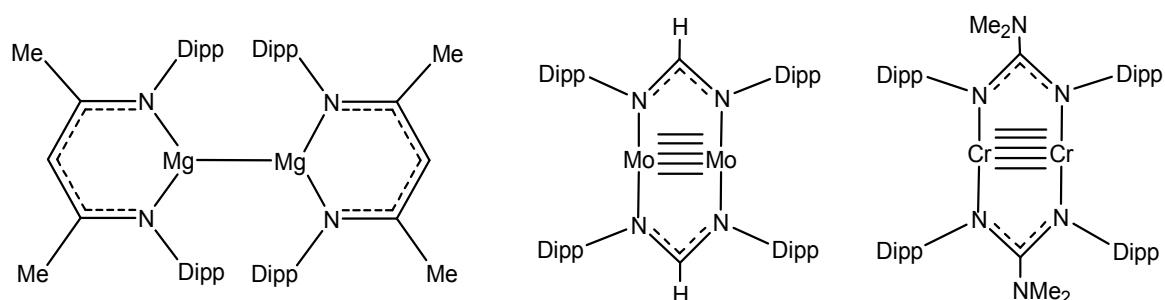


Abb. 1.2: Lewisstrukturen der niedervalenten Komplexe $[(\text{DippNCMe})_2\text{CH})_2\text{Mg}_2]$ ^[8] (links), $[\text{Mo}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-HC}(\text{NDipp})_2]_2]$ ^[11] (Mitte) und $[\text{Cr}_2[\mu\text{-}\eta^2\text{-Me}_2\text{NC}(\text{N-Dipp})_2]_2]$ ^[13] (rechts).

Neben den Publikationen der Koordinationschemie finden sich auch Veröffentlichungen, die die Anwendung der Komplexe in der Materialsynthese beschreiben, beispielsweise die Abscheidung dünner Filme mittels CVD- oder ALD-Prozessen.^[14,15] Ebenso wurde die katalytische Aktivität von zahlreichen metallorganischen Komplexverbindungen nachgewiesen.^[16] So wurden z. B. Metallamidinatkomplexe ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) erfolgreich bei der Polymerisation von Olefinen eingesetzt,^[17] Magnesiumamidinatkomplexe zur katalytischen C C Bindungsknüpfung entwickelt^[18] und Magnesium- β -Diketiminat als effektive Präkatalystoren bei der Hydroborierung von Carbodiimiden etabliert.^[19]

In Abb. 1.3 ist eine Auswahl verschiedener N,N' -chelatisierender Liganden gezeigt, wobei **a** und **b** in dieser Dissertation als Edukte eingesetzt wurden.

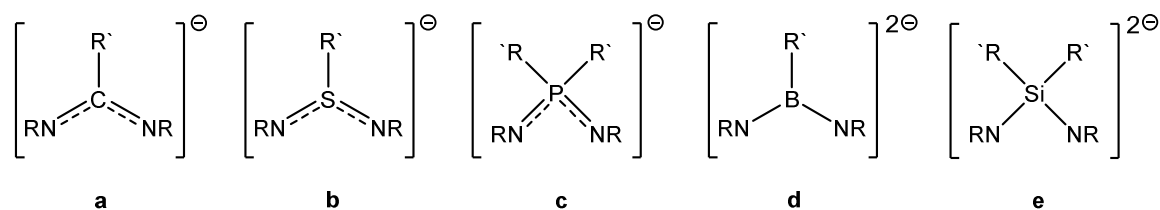


Abb. 1.3: Mono- und dianionische N,N' -chelatisierende Liganden.^[14]

Im Folgenden wird der, in dieser Arbeit häufig verwendete, monoanionische Amidinatligand $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$ exemplarisch näher betrachtet. Die für diesen Liganden beobachteten Bindungsmodi lassen sich auf entsprechende Guanidinat- oder Diimidosulfinatliganden übertragen. Er kann als monodentater (η^1) Zweielektronendonator **A** wie z. B. in dem Komplex $[\text{PhC}(\text{Dipp})_2]\text{Li}(\text{DME})(\text{THF})$ ^[20] an das Metall koordinieren. Ein weiterer Koordinationsmodus ist verbrückend

monodentat ($\mu\text{-}\eta^1$, η^1), wo er als Vierelektronendonorligand an zwei Metalle koordiniert **B**, wie z. B. in dem Komplex $\text{Fe}_2\text{Br}_3(\text{trop}_2\text{N}_2\text{CPh})^{[21]}$. Des Weiteren kann der Amidinatligand ein Metall chelatisierend binden (η^2) **C**, wie in dem Komplex $[\text{t-BuC}(\text{Ni-Pr})_2]\text{MMe}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Ga}$)^[22] beobachtet wurde. Im Modus **D** wird das Metall über den Amidinatliganden η^1 gebunden und zusätzlich ist es über das π -System des Aromaten gebunden. Dies findet man bei dem Komplex $[\text{M}(\text{Piso})]\cdot\text{PisoH}$ ($\text{M} = \text{In, Tl}$)^[23] sowie in dem von *Schulz et al.* synthetisierten Zinkamidinatkomplex $\text{t-BuC}(\text{NDipp})_2\text{ZnMe}$.^[24]

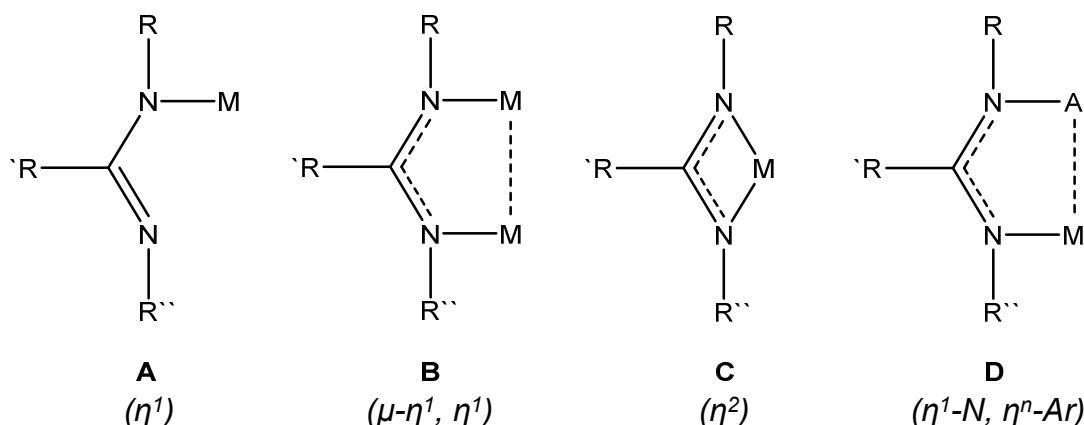
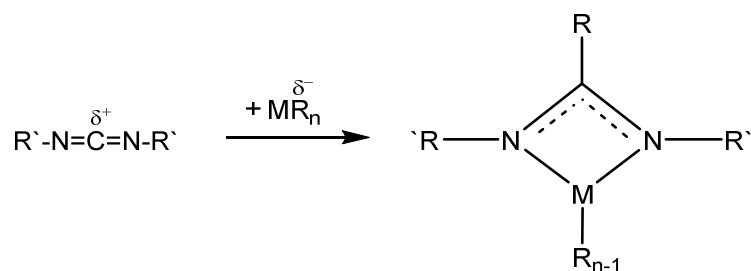


Abb. 1.4: Verschiedene Bindungsmodi in Metallamidinat Komplexen ($\text{M} = \text{Metall}$, $\text{R} = \text{Alkyl}$, Aryl).^[25]

Metallamidinatkomplexe sind über verschiedene Syntheserouten zugänglich.^[6] Die in dieser Dissertation hergestellten Komplexe wurden ausnahmslos durch Insertions-, Salzeliminierungs- oder Alkanabspaltungsreaktionen synthetisiert. Im Folgenden werden diese Reaktionswege kurz vorgestellt.

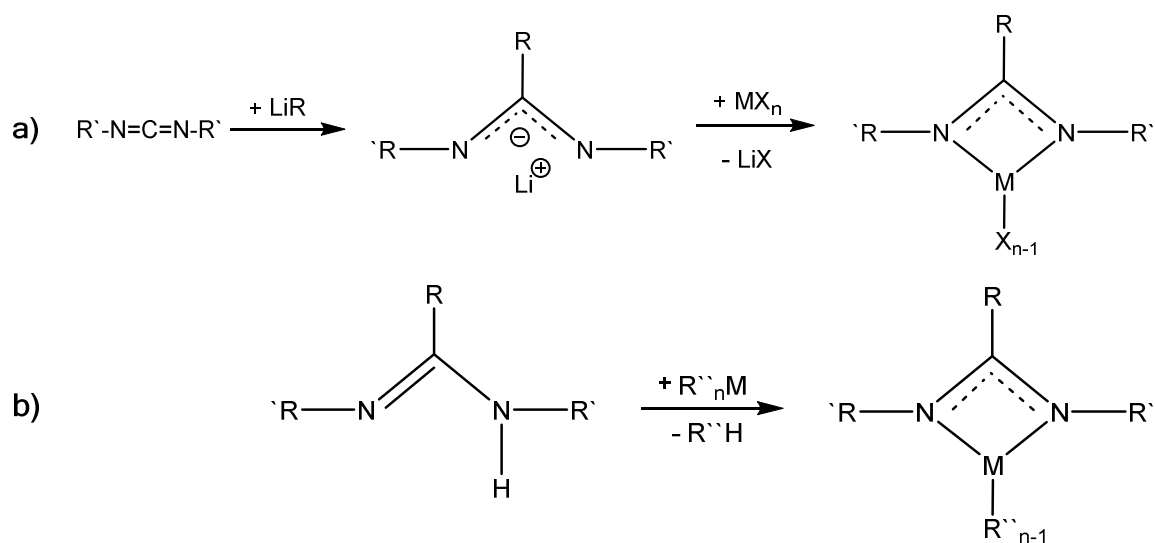
Bei der Insertionsreaktion handelt es sich formal um die Insertion eines Carbodiimids in die M-C-Bindung. Die nukleophile, an das Metallzentrum gebundene Alkylgruppe, wandert dabei zum elektrophilen Kohlenstoffatom der Carbodiimideinheit und es kommt zur C-C-Bindungsknüpfung (Schema 1.1).^[26] Diese Reaktion verläuft im ersten Schritt vermutlich über die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes, in dem das Lewis-azide Metallzentrum von der Lewis-basischen Imingruppe koordiniert wird.^[27]



Schema 1.1: Darstellung von Metallamidinatkomplexen durch Carbodiimid-Insertionsreaktion (R, R' = Alkyl, Aryl).^[26]

Bei der Salzeliminierungsreaktion reagieren in der Regel Lithiumalkyle mit Carbodiimiden unter C-C-Bindungsknüpfung zu einem Lithiumamidinat, welches in einem folgenden Reaktionsschritt mit einem Metallhalogenid umgesetzt wird. Dabei entsteht unter LiX-Eliminierung der entsprechende Metallamidinatkomplex (Schema 1.2 a).^[28]

Bei der Alkanabspaltungsreaktion reagiert ein Amidin mit einer Organometallverbindung MR''_n zu $[\text{R}_{n-1}\text{C}(\text{NR}')_2]^-$ (Schema 1.2 b).^[29]



Schema 1.2: Darstellung von Metallamidinatkomplexen durch Salzeliminierungs- (a)^[28] bzw. Alkanabspaltungsreaktion (b)^[29] (R, R' = Alkyl, Aryl).

1.2. Multimetallische Komplexe

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an maßgeschneiderten Ligandensystemen zur Synthese von multimetallischen Komplexen gewachsen. Der Fokus liegt darauf, durch die Wahl eines geeigneten Ligandensystems zwei oder mehr Metalle in unmittelbare Nähe zueinander zu bringen. Durch die räumliche Anordnung sollen kooperative Effekte die katalytische Wirkung eines Komplexes möglich machen oder sie noch verstärken. Dabei sollen Synergieeffekte auftreten, wenn die Entfernung zwischen den Metallzentren 3.5-6 Å beträgt. In der Literatur sind bereits zahlreiche multimetallische Komplexe bekannt, die als effiziente Katalysatoren Verwendung finden.^[30]

Geeignete Ligandensysteme sind z. B. verbrückte, bi- oder multifunktionelle *N,N'*- oder *N,O*-chelatisierende Liganden sowie β -Diketiminat- oder Guanidinate.^[31,32] So reagieren z. B. verbrückte β -Diketiminatliganden zu bimetallicen Lanthanidamidokomplexen, wobei sich die Metalle Yttrium oder Ytterbium in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden (Abb. 1.5).^[33]

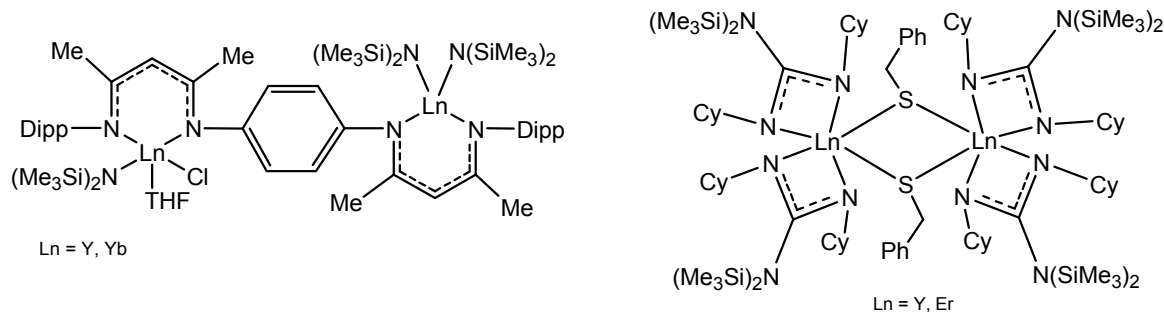


Abb. 1.5: Bimetallic Lanthanide Komplexe: $\{Ln[N(SiMe_3)_2]_2\}META\{Ln[N(SiMe_3)_2]_2Cl(THF)\}$ (Ln = Y, Yb)^[33] (links) und $\{[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]_2Ln(\mu-SBn)\}_2$ (Ln = Er, Y)^[32] (rechts).

Außerdem konnte von einer weiteren Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass heterobimetallic Lanthanide Komplexe hoch effektiv die Synthese von syndio- und isotaktischem Polystyrol katalysieren.^[34]

Abb. 1.6 zeigt verschiedene Amidinatliganden, die für die Synthese von weiteren multimetallischen Komplexen eingesetzt wurden.

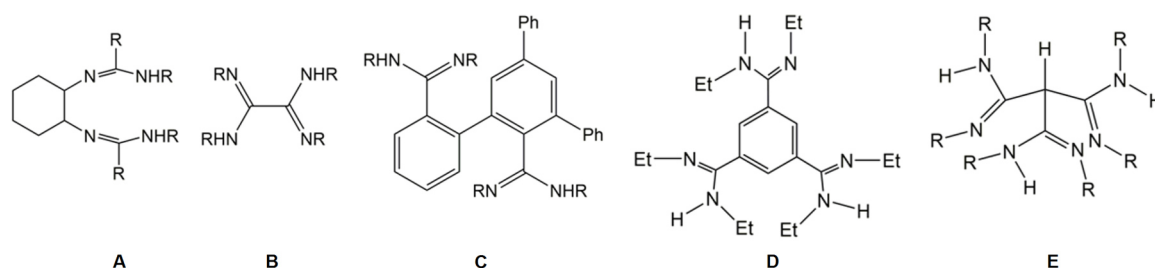


Abb. 1.6: Verschiedene Bis- (**A**^[35], **B**^[36], **C**^[37]) und Trisamidine (**D**^[38], **E**^[39]).

Unter Verwendung von **A** konnten *Arnold et al.* drei verschiedene Titankomplexe ($[(\text{LMe})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)] \times 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$, $(\text{LMe})\text{Ti}(\eta^6\text{-PhCH}_3)$, $[(\text{LMe})\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2] \times 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$) herstellen.^[35] *Green et al.* erhielten mit **B** verschiedene metallische und multimetallische Komplexe $\text{L}[\text{M}(\text{NMe}_2)_3]_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$), $\text{L}[\text{Zr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Cl}]$ sowie $\text{L}[\text{Ta}(\text{NEt}_2)\text{Cl}_3]$.^[36] Mit dem Bisamidin **C** konnten mittels Alkaneliminierung Aluminiumbisamidinatkomplexe $\text{L}(\text{AlMe}_2)_2$ in guten Ausbeuten erhalten werden.^[37] Von *Kraft* wurden zudem Untersuchungen zur Struktur und Modifikation des organischen Ligandengerüsts **D** durchgeführt.^[38] Mit dem Trisamidin $\text{HC}[\text{C}(\text{Ni-Pr})\text{NH-Pr}]_3$ **E** konnten *Schulz et al.* Metalltrisamidinatkomplexe synthetisieren. Die Reaktion mit Aluminiumalkylen lieferten in sehr guten Ausbeuten bei Raumtemperatur Komplexe des Typs $\text{L}(\text{AlR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{-Bu}$).^[39] Zudem sind eine Reihe von Bisguanidinen mit Biphenyl-, Binaphthyl- oder auch Bipyridyl-Spacern bekannt.^[40] Außerdem gibt es SiMe_2 - und Ph -verbrückte Bisamidinate wie z. B. $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{NR}\}_2]\text{Li}_2$ ^[41] und $[1,4\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NR})_2\}_2]\text{Li}_2(\text{THF})_x$ ^[42] oder auch bifunktionelle Systeme mit jeweils einer Amidinat- und einer Amidineinheit $[(\text{Me})_3\text{CNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NHC}(\text{Me})_3]\text{Li}$ ^[43] (Abb. 1.7). Metallkomplexe deren Ligandensysteme ein leicht modifizierbares Spacermolekül aufweisen, sind besonders interessant, da eine Vielzahl an unterschiedlichen Metall-Metall-Abständen einstellbar ist.

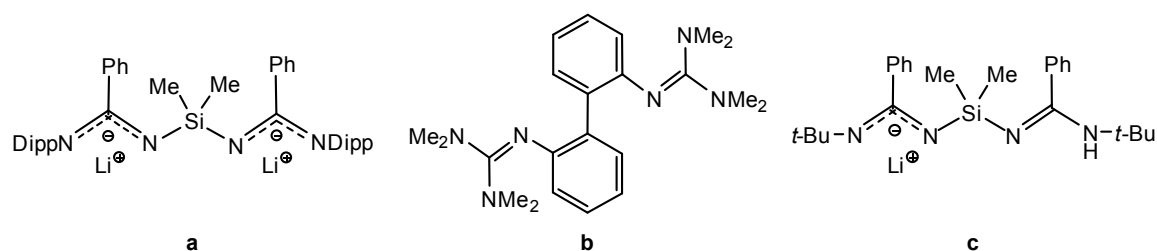
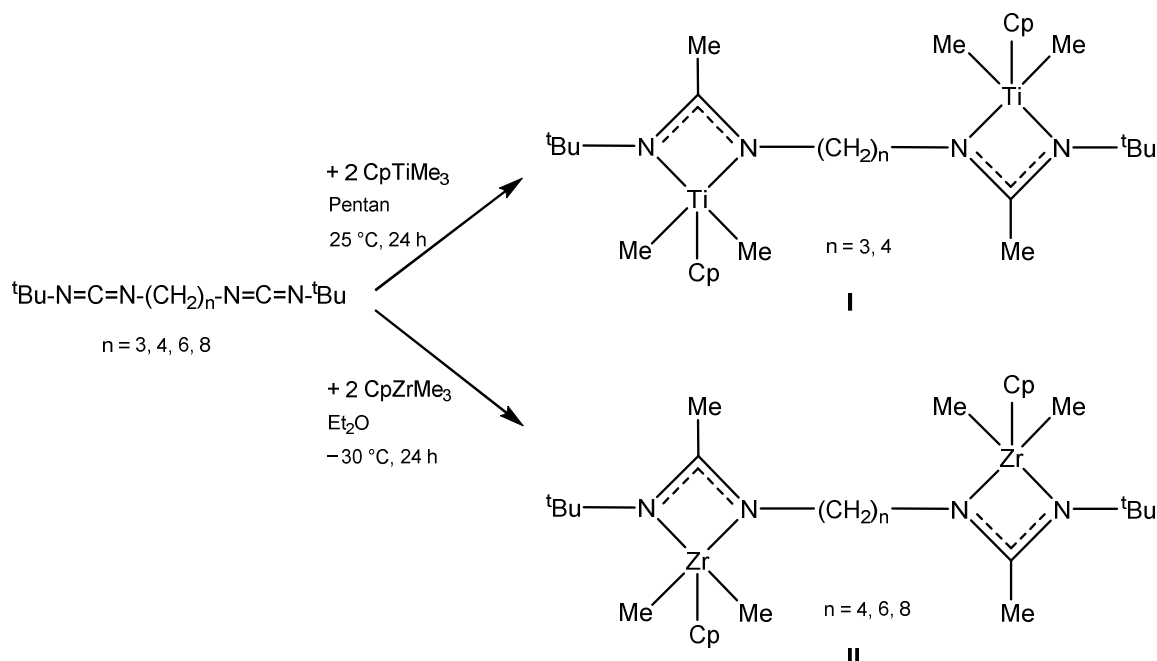


Abb. 1.7: Verschiedene verbrückte bifunktionelle Ligandensysteme $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{NR}\}_2]\text{Li}_2$ ^[41] (a), $[\text{PhNC}(\text{NMe}_2)_2]_2$ ^[40] (b) und $[(\text{Me})_3\text{CNC}(\text{Ph})\text{NSiMe}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NHC}(\text{Me})_3]\text{Li}$ ^[43] (c).

Der Zugang zu multimetallischen Systemen kann ebenfalls über die in dieser Arbeit verwendeten Biscarbodiimide $(\text{RNCN})_2\text{R}'_n$ ($\text{R} = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$ ^[44-48], $\text{R}' = \text{Alkan}$ ^[44-48], Benzolderivat^[49]) erfolgen. Biscarbodiimide stellen insofern ein vielversprechendes Ligandensystem dar, da sie synthetisch leicht zugänglich sind und der Abstand der beiden $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Gruppen durch das Spacermolekül extrem variabel gestaltet werden kann.^[47]

In der Literatur sind einige Metallbisamidinatkomplexe, die über Insertionsreaktionen dargestellt wurden, bekannt. *Babcock et al.* bzw. *Sita et al.* synthetisierten aus $\eta^5\text{-CpMMe}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) und den Biscarbodiimiden $(\text{RNCN})_2(\text{CH})_n$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$; $n = 3, 4, 6, 8$) die Verbindungen *meso/rac*- $\{\text{CpTiMe}_2[\text{N}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}]\}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3, 4$)^[50] **I** bzw. *meso/rac*- $\{\text{CpZrMe}_2[\text{N}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}]\}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 4, 6, 8$)^[47] **II** (Schema 1.33).



Schema 1.3: Darstellung der Metallbisamidinatkomplexe **I**^[50] und **II**^[47] mittels Insertionsreaktion.

Sita et al. zeigten, dass mit Hilfe von bimetallichen Komplexen Polymerisationsreaktionen von Propen gezielt gesteuert werden können. Bei dem Einsatz des monometallischen Katalysators $[\text{CpZrMe}_2[\text{N}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Et})]]$ wurde ataktisches Polypropylen erhalten, wohingegen der Einsatz der Komplexe *meso/rac*- $\{\text{CpZrMe}_2[\text{N}(t\text{-Bu})\text{C}(\text{Me})\text{N}]\}_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 4, 6, 8$) zu einem isotaktischen Polymer führte.^[51]

2. Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Dissertation war die Darstellung mono- und multimetallischer Komplexe unter Verwendung *N,N'*-chelatisierender Liganden ($X(NR)_2$ $X = C, S$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$) sowie deren vollständige analytische und strukturelle Charakterisierung. Von besonderem Interesse waren dabei Umsetzungen mit Metallalkylen der 2. (Be), 12. (Zn) und 13. (Al) Gruppe, der Vergleich ihrer unterschiedlichen Reaktivitäten sowie ihre Festkörperstrukturen. Im Rahmen dieser Studie sollte die Reaktivität von $BeEt_2$ mit der von $ZnEt_2$ bei Ethanabspaltungsreaktionen verglichen werden, wobei Reaktionen dieser Metallalkyle mit Bisiminophosphoranmethanen des Typs $(H_2C)(PPh_2NR)_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) im Fokus stehen sollten. Berylliumkomplexe wurden aufgrund der Toxizität dieser Verbindungen bis heute in nur sehr geringer Anzahl synthetisiert, sodass in dieser Arbeit erste systematische Reaktivitätsstudien erfolgen sollten.

Neben monometallischen Komplexen sollten multimetallische Komplexe unter Verwendung von multidentaten Liganden synthetisiert werden. In Fokus dieser Arbeit standen Reaktionen von α,ω -Bisharnstoffen $(RNHCONH)_2(CH_2)_n$ und α,ω -Biscarbodiimiden $(RNCN)_2(CH_2)_n$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) mit Metallalkylen der Haupt- und Nebengruppen. Beide Ligandentypen wurden bisher kaum untersucht und haben großes Potential für weitere Forschungsarbeiten.

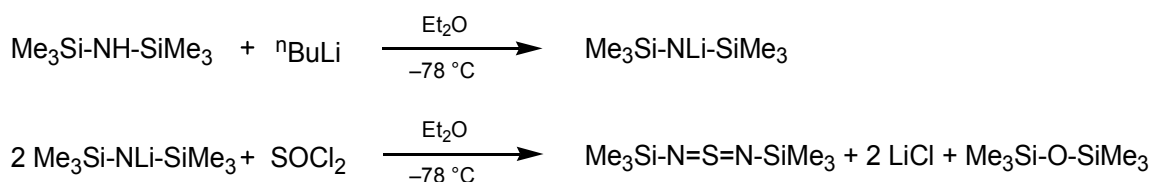
3. Theoretischer Teil

3.1. Reaktivitätsstudien bidentater Ligandensysteme

3.1.1. Diimidosulfinatkomplexe

3.1.1.1. Einleitung

1962 wurde erstmals von *Wannagat et al.* aus bistrimethylsilylsubstituierten Alkalimetallamiden, welche mit SCl_2 umgesetzt wurden, $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ synthetisiert.^[52] Seitdem wird die Reaktivität von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ bzw. dem daraus resultierenden monoanionische Diimidosulfinatliganden $[\text{RS}(\text{NR}')_2]^-$ in der organischen und metallorganischen Chemie untersucht.^[53] Eine alternative, präparativ einfachere Syntheseroute ist in Schema 3.1 dargestellt.



Schema 3.1: Zweistufige Syntheseroute zur Darstellung von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$.^[54]

Bekannt sind Reaktionen von Schwefeldiimiden mit Organoboranen^[55] oder Phenylketenen^[56] zu Ringsystemen sowie Studien zur Koordination und Aktivierung der $\text{N}=\text{S}$ -Bindung.^[57] Zudem konnten *Stalke et al.* in den vergangenen Jahren auf diesem Forschungsgebiet viele neue Erkenntnisse sammeln. Bei der Reaktion von Schwefeldiimiden mit Phosphorverbindungen, wie z. B. $\text{RR}'\text{PCH}(\text{X})\text{Li}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}; \text{X} = \text{H}, \text{Me}$) konnten sie neue Janus-Kopf-Liganden $[\text{Li}\{\text{RR}'\text{PCH}(\text{X})\text{S}(\text{NR}'')_2\}]_2$ ($\text{R}'' = t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3$) darstellen (Abb. 3.1). Janus-Typ-Liganden sind ambident und besitzen Donorzentren, womit sie z. B. Metalle in entgegengesetzter Richtung koordinieren können.^[58]

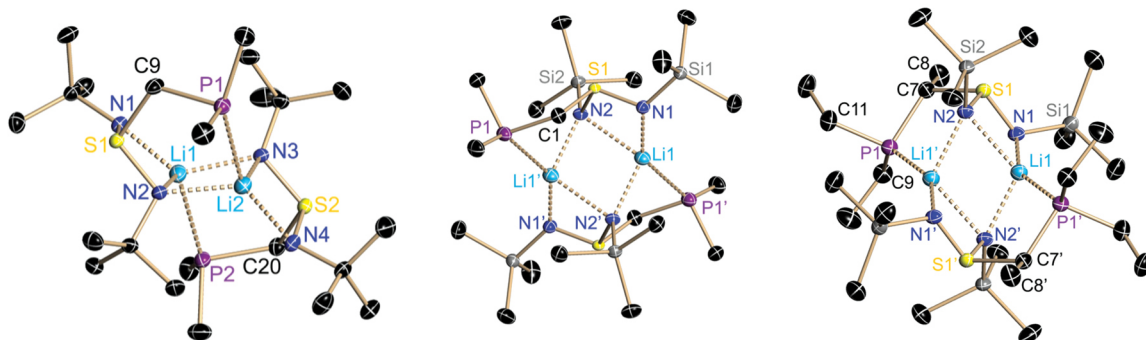
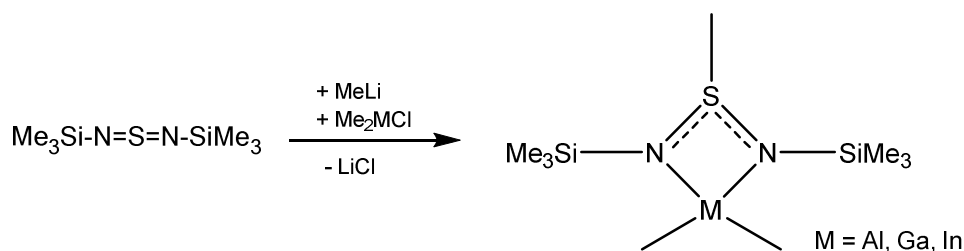


Abb. 3.1: Kristallstrukturen von den Janus-Kopf-Liganden $[\text{Li}\{\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{S}(\text{N}t\text{-Bu})_2\}]_2$ (links), $[\text{Li}\{\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$ (Mitte) und $[\text{Li}\{\text{Et}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2\}]_2$ (rechts).^[58]

Bei der Umsetzung von Schwefeldiimiden mit Grignardreagenzien konnten eine ganze Reihe an Magnesiumdiimidosulfinatkomplexen des Typs $[(\text{thf})_2\text{MgX}\{(\text{NR})_2\text{SR}^-\}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = t\text{-Bu}, \text{SiMe}_3$; $\text{R}^+ = \text{Ph}, \text{Bz}, \text{Me}, n\text{-Bu}$) synthetisiert werden.^[59] Bekannt sind ebenfalls (Erd-)Alkalimetallkomplexe $[\text{RS}(\text{NR}')_2][\text{M}(\text{solv})]$ [$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{MgX}$], die zu den Verbindungen $[(\text{thf})_2\text{CaLi}_2\{(\text{N}t\text{-Bu})_3\text{S}\}_2]$, $[(\text{thf})_2\text{-Ba}_2\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{(\text{N}t\text{-Bu})_3\text{S}\}_2]$, oder $[(\text{thf})\text{LiSn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\{(\text{N}t\text{-Bu})_3\text{S}\}]$ ^[60] reagieren.

Neben den Schwefeldiimidkomplexen wurden auch Schwefeltriimide $\text{S}(\text{NR})_3$ ^[61] und Schwefeltetraimide $\text{S}(\text{NR})_4$ ²⁻ untersucht und in Form von Lithiumtetraimidosulfinatkomplexen wie z. B. $[(\text{thf})_4\text{Li}_2\{(\text{N}t\text{-Bu})_4\text{S}\}]$ ^[62] strukturell charakterisiert.

Andere Arbeitsgruppen berichteten über Reaktionen von Schwefeldiimiden mit Gruppe 10 oder Gruppe 16 Metallverbindungen. So reagiert $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit SeCl_2 zu $(\text{SiMe}_3\text{NSN})_2\text{Se}$ ^[63] während die Reaktion mit $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ zur Bildung des Platinkomplexes $\text{Pt}(\text{NSNSiMe}_3)(\text{PPh}_3)$ ^[64] führt. Außerdem wurde $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit Metallcarbonylen $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) z. B. zu $\text{Ru}_2(\text{CO})_4[\mu\text{-Me}_3\text{Si-NSN-COSiMe}_3]_2$ ^[65] umgesetzt, während Reaktionen von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit Metallalkylen der Gruppe 13 MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) zu den entsprechenden Gruppe 13-Metallkomplexen führten (Schema 3.2).^[66]

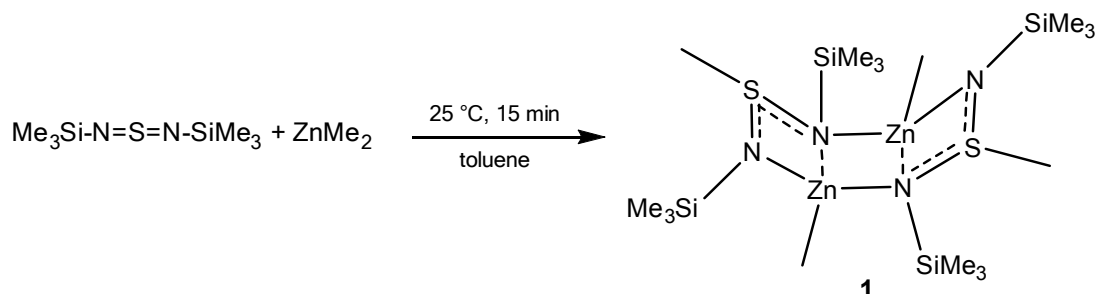


Schema 3.2: Darstellung von $\text{Me}_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).^[66]

Die Reaktionen von Schwefeldiimiden mit ZnR_2 ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) bzw. Cp^*MMe_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) wurden hingegen noch nicht untersucht und werden im Folgenden näher vorgestellt. Dabei sollte für Cp^*MMe_3 überprüft werden, ob die für Carbodiimide bekannten Syntheserouten der Insertions-^[50] und Salzeliminierungsreaktion^[67] und auch auf die Reaktion mit Schwefeldiimiden übertragbar ist und zu Metallamidinatkomplexen der Gruppe 4 führt.

3.1.1.2. Zinkdiimidosulfonatkomplexe

$\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ reagiert bei Raumtemperatur mit ZnMe_2 unter Insertion zu $[\text{MeZnN}(\text{SiMe}_3)\text{S}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]_2$ **1** (Schema 3.3).



Schema 3.3: Darstellung von $[\text{MeZnN}(\text{SiMe}_3)\text{S}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]_2$ **1**.

Von der Verbindung konnten nach 12 h Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle aus einer Toluollösung erhalten werden. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

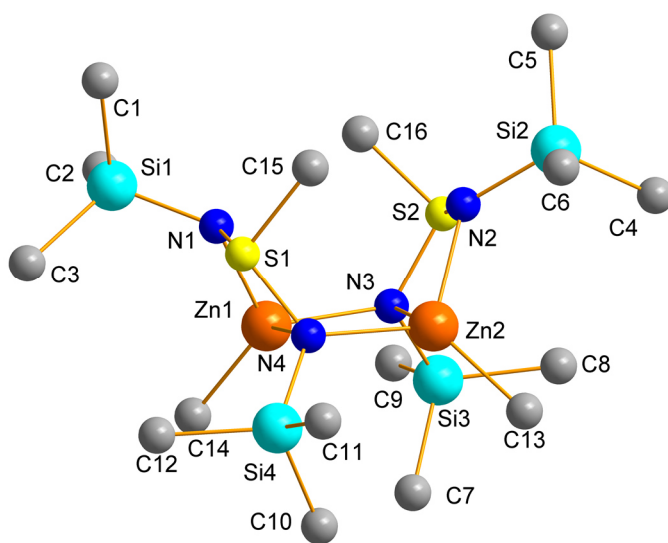


Abb. 3.2: Kristallstruktur von $[\text{MeZnN}(\text{SiMe}_3)\text{S}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]_2$ **1**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das zentrale Strukturmotiv von **1** ist ein achtgliedriger $\text{Zn}_2\text{N}_4\text{S}_2$ -Ring, der in Wannenkonformation vorliegt. Die Zinkatome sind jeweils tetraedrisch an drei Stickstoffatome und ein Kohlenstoffatom der Methylgruppe gebunden, wobei sich die $\text{N1}-\text{Zn1}-\text{N4}$ - und $\text{N3}-\text{Zn2}-\text{N2}$ -Bindungslängen mit durchschnittlich 2.0493 \AA deutlich von den $\text{Zn1}-\text{N3}$ - und $\text{Zn2}-\text{N4}$ -Bindungslängen ($\varnothing\ 2.4677\text{ \AA}$) unterscheiden. Die $\text{S}-\text{N}$ -Bindungen betragen im Durchschnitt bei 1.6255 \AA , was

zwischen einer S-N-Einfach- und Doppelbindung (CSD-Datenbankrecherche: \AA 1.633; 1.553) liegt und auf delokalisierte π -Elektronen innerhalb der N-S-N-Einheit hinweist.^[68] Die S-N-Bindungslängen stimmen gut mit denen in bereits bekannten Metaldiimidosulfonatkomplexen überein.^[69,70] Bei dem Vergleich der Bindungswinkel N-S-N ($102.91(6)$, $103.42(6)^\circ$) und N-S-C ($105.34(7)$, $104.77(7)$, $104.75(7)$, $104.44(7)^\circ$) ist ebenfalls kein großer Unterschied feststellbar.^[71]

2001 wurde von *Stalke et al.* ebenfalls unter Insertion ein Zinktriimidosulfonatkomplex $\text{Zn}[(t\text{-BuN})_3\text{SMe}]_2$ erhalten (Abb. 3.3). Dazu setzten sie zwei Äquivalente Schwefeltriimid $\text{S}(\text{N}t\text{-Bu})_3$ mit ZnMe_2 um. In dem Komplex ist das Zinkatom von drei Stickstoffatomen koordiniert und die Methylgruppen sind an das Schwefelatom gebunden. Bei der Verbindung bilden somit zwei viergliedrige Ringe das zentrale Strukturmotiv. Die Zn-N-Bindungslänge liegt im Durchschnitt bei 2.0112 \AA und ist somit gut mit der kürzeren Zn-N-Bindung von Komplex **1** vergleichbar.^[72]

Eine weitere Verbindung, die als zentrales Strukturmotiv einen achtgliedrigen Ring aufweist, wurde von *Hänssgen et al.* synthetisiert. Dazu wurde $\text{Me}_2\text{S}(\text{NCl})_2$ mit zwei Äquivalenten $(\text{RSe})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) umgesetzt und $[(\text{Me}_2\text{SN}_2\text{SeMe})_2\text{Cl}]_2$ wurde dargestellt. Der achtgliedrige Ring liegt in Wannenkonformation vor und ist zweifach positiv geladen (Abb. 3.3).^[73]

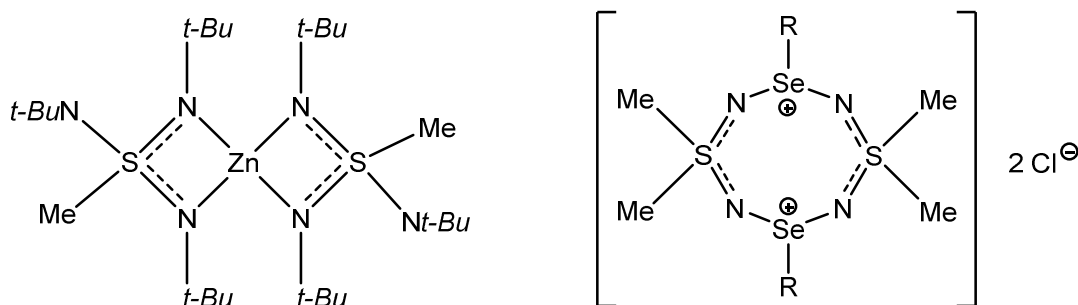
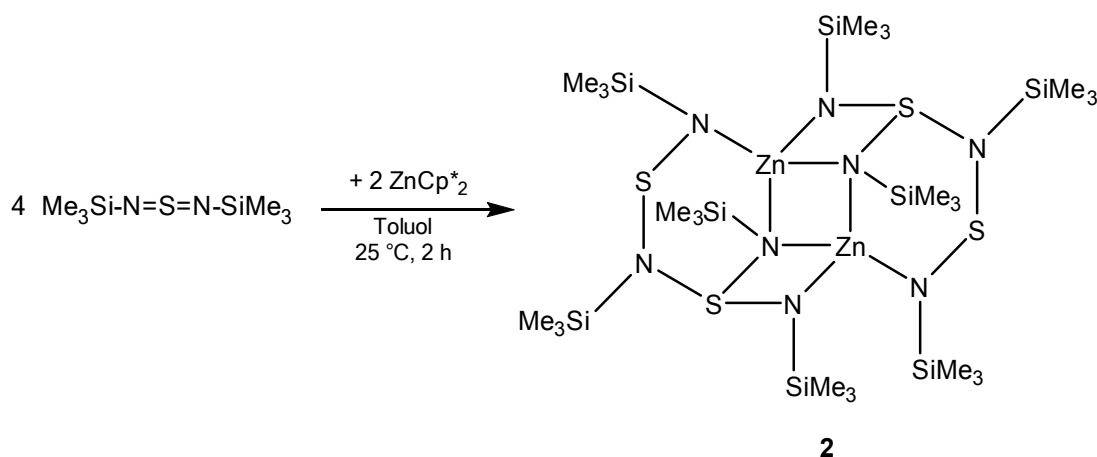


Abb. 3.3: Lewisstrukturen von $\text{Zn}[(t\text{-BuN})_3\text{SMe}]_2$ ^[72] (links) und $[(\text{Me}_2\text{SN}_2\text{SeR})_2\text{Cl}]_2$ ^[73] ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) (rechts).

Anschließend wurde die Reaktion von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit ZnCp^*_2 durchgeführt. Dies führte allerdings nicht zum erwarteten Insertionsprodukt, sondern es wurde unter Cp^* -Eliminierung $\{\text{Me}_3\text{SiNS}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SNSiMe}_3]\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Zn}\}_2$ **2** erhalten (Schema 3.4).



Schema 3.4: Darstellung von $\{\text{Me}_3\text{SiNS}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SNSiMe}_3]\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Zn}\}_2$ **2**.

Die Bildung von **2** ist unerwartet, da analoge Reaktionen von ZnCp^*_2 mit $\text{C}(\text{NR})_2$ ^[74], CS_2 ^[74], CO_2 ^[75] oder RNCX ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Alkyl}$)^[76] stets die entsprechenden Insertionsprodukte bildeten. Bei Verbindung **2** hingegen kommt es zum Bruch beider ZnCp^*_2 -Bindungen. Außerdem greift das nukleophile Stickstoffatom des $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ das elektrophile Schwefelatom eines weiteren Schwefeldiimidmoleküls an, wodurch diese dimerisieren. Als Nebenprodukt der Reaktion wurde Cp^*_2 durch ^1H -NMR-Untersuchungen nachgewiesen (Abb. 3.4).^[68]

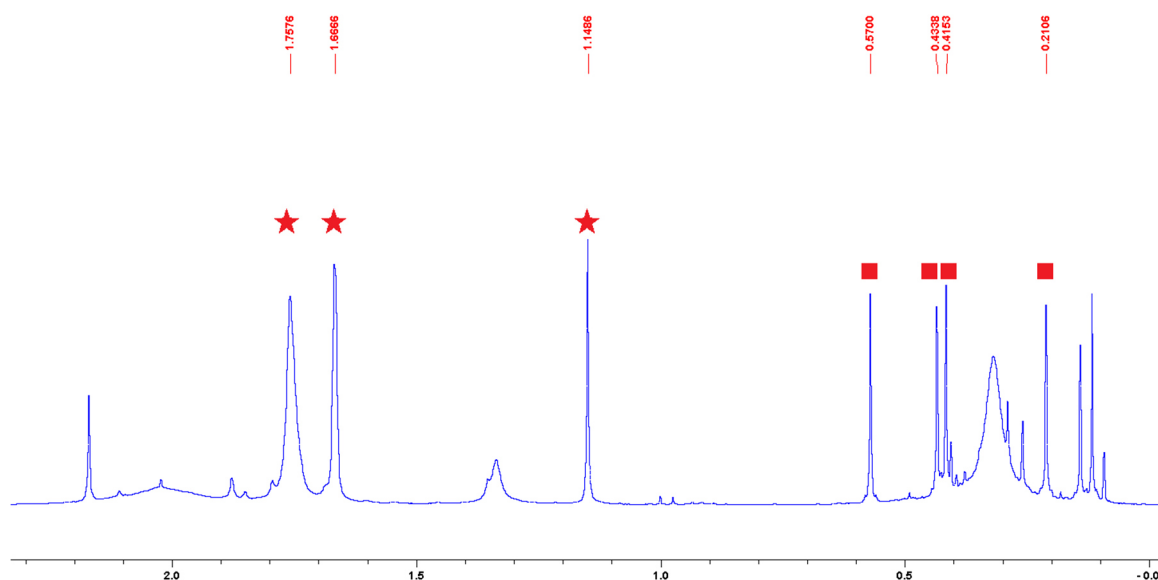
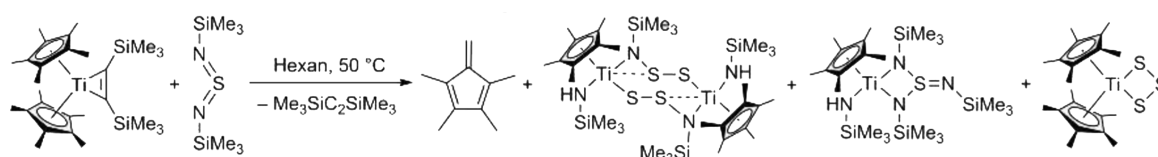


Abb. 3.4: ^1H -NMR-Rohspektrum von Verbindung **2** in C_6D_6 (300 MHz, 25 $^\circ\text{C}$). Die Produktsignale von **2** sind durch rote Quadrate hervorgehoben. Das Nebenprodukt Cp^*_2 ist durch rote Sterne markiert.

Die Signale der SiMe₃-Gruppen (0.21, 0.42, 0.43, 0.57 ppm) von **2** sind durch ein rotes Quadrat markiert. Die Signale des Decamethylfulvalens (1.15, 1.67, 1.76 ppm) sind durch die roten Sterne markiert.^[77]

In der Literatur ist ein ähnliches Beispiel bekannt. Bei der Umsetzung von [Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)] mit S(NSiMe₃)₂ in Hexan wurde bei 50 °C ein Gemisch aus drei verschiedenen Titanocenkomplexen isoliert. Zusätzlich wurde während der Reaktion ein Proton des Cp*-Liganden auf die Imidogruppe transferiert und 1,2,3,4-Tetramethylfulven wurde als Nebenprodukt kristallographisch nachgewiesen.^[78]



Schema 3.5: Darstellung von drei Titanocenkomplexen und 1,2,3,4-Tetramethylfulven.^[78]

Von der Verbindung **2** konnten nach 12 h Lagerung bei –30 °C farblose Kristalle aus einer Toluollösung erhalten werden. **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*.

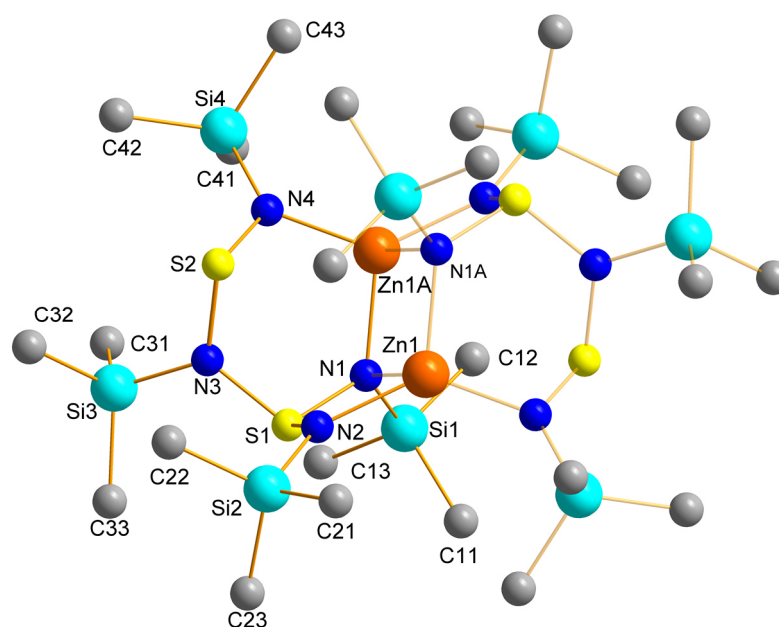


Abb. 3.5: Kristallstruktur von {Me₃SiNS[N(SiMe₃)SNSiMe₃]N(SiMe₃)Zn}₂ **2**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Das Zinkatom, die Schwefelatome und zwei NSiMe₃-Gruppen sind über zwei Positionen fehlgeordnet und ebenfalls nicht dargestellt. Der Molekülteil mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen ergibt sich aus der Zentrosymmetrie des Moleküls.

Als zentrales Strukturmotiv liegt wieder ein achtegliedriger $\text{Zn}_2\text{N}_4\text{S}_2$ -Ring in Sesselkonformation vor. Alternativ kann das zentrale Strukturmotiv von **2** als Leiterstruktur, bestehend aus drei Vierringen, aufgefasst werden. Die Zinkatome sind jeweils von vier Stickstoffatomen tetraedrisch koordiniert, wobei sich die Zn1-N1A-Bindungslänge (2.0763(16) Å) von der Zn1-N2-Bindungslänge (1.9793(19) Å) leicht unterscheidet. Die Zn1-N1-Bindung hingegen ist mit 2.3229(15) Å deutlich länger und gut vergleichbar mit den Zn1-N3- und Zn2-N4-Bindungslängen (\varnothing 2.4677 Å) von Komplex **1**. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **1** und **2** vergleichend dargestellt.

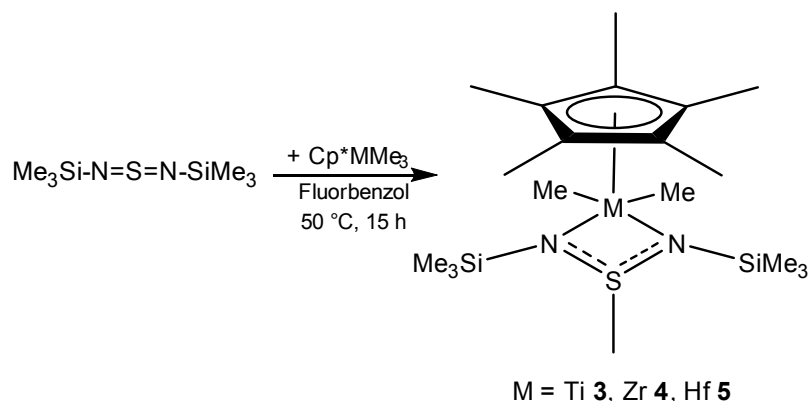
Tabelle 1: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **1** und **2**.

	1	2
	Bindungslängen [Å]	
S-N	1.6141(12), 1.6389(11) 1.6134(13), 1.6354(11)	1.6132(18), 1.6706(16), 1.7006(16), 1.6703(18), 1.7125(16)
Zn-N	2.0472(11), 2.0513(11), 2.4729(12)	1.919(2), 1.9793(19), 2.0763(16), 2.3229(15), 1.822(2), 1.876(12), 1.982(12), 2.0764(16)
Zn-Me	1.9770(15), 1.9678(15)	---
	Bindungswinkel [°]	
N-S-N	103.42(6), 102.91(6)	100.05(9), 108.66(9), 104.98(8), 106.49(8), 105.7(5), 111.0(4), 90.89(14)
N-Zn-N	68.04(4), 93.61(4), 114.08(5), 112.71(4), 94.21(4), 67.71(4)	133.52(7), 105.01(7), 120.14(7), 116.55(7), 71.09(6), 96.30(5)

Die S-N-Bindungslängen von **2** variieren bis zu 0.1 Å (S1-N2 1.6132(18) Å, S1-N1 1.6706(16) Å, S2-N4 1.6703(18) Å, S1-N3 1.7006(16) Å, S2-N3 1.7125(16) Å). Die kürzere S1-N2-Bindung deutet auf eine Delokalisierung der π -Elektronen hin und ist gut mit den S-N-Bindungslängen (\varnothing 1.6255 Å) von **1** vergleichbar. Die anderen S-N-Bindungen sind im Vergleich zu **1** länger und entsprechen eher einer Einfachbindung (CSD-Datenbankrecherche: \varnothing $\text{Me}_3\text{SiN}_2\text{S}$: 1.653 Å). Bei dem Vergleich der Bindungswinkel fällt auf, dass die Winkel der verbrückenden Diimidosulfinateinheiten N1-Zn1-N2 (71.09(6)°) und N1-S1-N2 (100.05(9)°) kleiner sind als die der sechsgliedrigen Ringeinheit (N1-Zn1A-N4 (105.01(7)°); N3-S2-N4 (106.49(8)°)).^[68]

3.1.1.3. Diimidosulfinatkomplexe mit Metallen der Gruppe 4

Anschließend wurden Reaktionen von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit Cp^*MMe_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) untersucht. Unter Insertion in die Metall-Methylbindung bildeten sich in sehr guten Ausbeuten Komplexe des Typs $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ **3**, Zr **4**, Hf **5**) (Schema 3.6).



Schema 3.6: Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti } \mathbf{3}, \text{Zr } \mathbf{4}, \text{Hf } \mathbf{5}$).

Es konnten farblose Kristalle von **3-5** aus einer Toluollösung bei Raumtemperatur erhalten werden. **3-5** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ und haben sehr ähnliche Elementarzellen. **4** und **5** sind isostrukturell (Abb. 3.6).

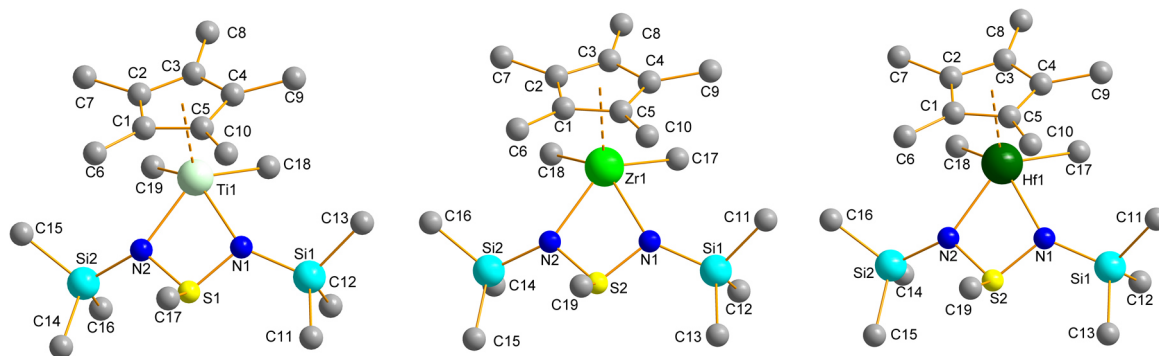


Abb. 3.6: Kristallstrukturen von $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti } \mathbf{3}, \text{Zr } \mathbf{4}, \text{Hf } \mathbf{5}$). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Den Kristallstrukturen ist zu entnehmen, dass die Stickstoffatome des Schwefeldiimids das Metallzentrum chelatisierend binden und der Cp^* -Ring η^5 -gebunden ist. Die Koordination um die Metallatome herum kann als verzerrte tetragonale Pyramide beschrieben werden, wobei bei dieser Betrachtung der Mittelpunkt des Cp^* -Rings herangezogen wird. In Tabelle 2 sind die relevanten Bindungslängen der Komplexe **3-5** vergleichend dargestellt.

Tabelle 2: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 3-5.

	3	4	5
	Bindungslängen [Å]		
S-N	1.6220(11), 1.6227(10)	1.6214(17), 1.6253(16)	1.6254(16), 1.6284(16)
M-N	2.1420(11), 2.1586(10)	2.2656(16), 2.2780(16)	2.2417(16), 2.2588(15)
M-Me	2.1440(13), 2.1537(13)	2.270(2), 2.2801(19)	2.250(2), 2.2641(19)
M-Cp*[a]	2.0871	2.2332	2.2160
	Bindungswinkel [°]		
N-S-N	97.99(5)	98.75(8)	98.10(8)
N-M-Me	84.86(5), 85.71(5), 129.19(5), 133.16(5)	85.04(7), 86.11(7), 128.32(7), 133.68(7)	84.70(6), 85.69(7), 28.15(7), 133.75(6)
Me-M-Me	81.23(5)	85.29(7)	85.42(7)
N-M-N	69.41(4)	65.68(6)	66.19(5)
Cp*-M-Me	108.01, 109.82	106.33, 106.85	107.18, 107.79
Cp*-M-N	118.73, 120.96	119.72, 124.59	118.76, 123.76

[a] Cp* bezieht sich auf das Zentrum des Cp*-Liganden.

Die S-N-Bindungslängen der Komplexe **3-5** liegen zwischen 1.6214-1.6284 Å, was für eine Delokalisation der π -Elektronen spricht. Die M-N- und M-Me-Bindungslängen von **4** und **5** unterscheiden sich kaum, wohingegen die von **3** etwas kürzer ist. Dieser Trend ist ebenfalls bei den M-Cp*-Bindungen zu beobachten. Auch bei den Bindungswinkeln treten kaum Unterschiede auf. Lediglich der N-Ti-N-Winkel von **3** (69.41(4)) ist größer als die entsprechenden Winkel von **4** (65.68(6)) und **5** (66.19(5)).^[68]

Rosenthal et al. konnten mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3)]^{[79]}$ und *Rausch et al.* mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3)^{[80]}$ vergleichbare Titanocenkomplexe synthetisieren. Der erste Komplex wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert, während der von *Rausch et al.* synthetisierte Komplex lediglich $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Neben der Insertionsreaktion sollten alternative Syntheserouten untersucht werden. Hierbei waren Salzeliminierungsreaktionen von besonderem Interesse, da eine Vielzahl an Metallhalogeniden als Startverbindungen eingesetzt werden können. Ausgehend von dem Lithiumsalz des Schwefeldiimids ist somit der Zugang zu weiteren Metaldiimidosulfinatkomplexen möglich.

Der Komplex $[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}(\text{Me})\text{Li}(\text{THF})]_2$ **6** wurde durch die Reaktion von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Methyllithium hergestellt (Schema 3.7). Von **6** konnten nach 12 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer THF-Lösung farblose Kristalle isoliert werden. **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ als zentrosymmetrisches Dimer. Außerdem ist jeweils ein THF-Molekül über das Sauerstoffatom an das Lithiumatom koordiniert, wodurch eine verzerrte tetraedrische Umgebung am Lithiumatom resultiert (Abb. 3.7).

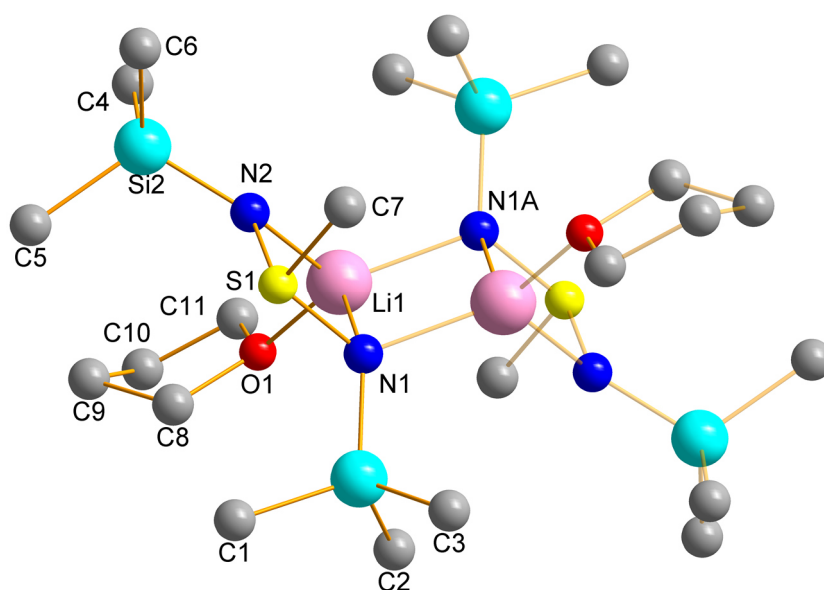


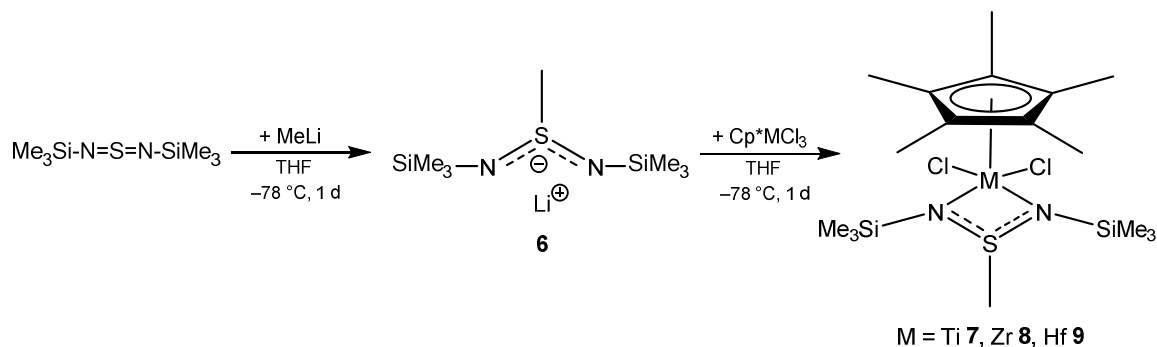
Abb. 3.7: Kristallstruktur von $[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}(\text{Me})\text{Li}(\text{THF})]_2$ **6**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der Molekülteil mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen resultiert aus der Zentrosymmetrie des Moleküls.

Das zentrale Strukturmotiv von **6** ist ein achtgliedriger $\text{Li}_2\text{N}_4\text{S}_2$ -Ring in Sesselkonformation, in dem zusätzlich ein S-Methyldiimidosulfinatligand transannular an das Lithiumatom koordiniert. Alternativ kann das zentrale Strukturmotiv von **6** als Leiterstruktur bestehend aus drei Vierringen aufgefasst werden. Innerhalb des $\text{Li}_2\text{N}_3\text{S}$ -Sechsrings unterscheiden sich die Li1-N1- ($2.0906(18)\text{ \AA}$) und Li1-N2- Bindungslängen ($2.0390(18)\text{ \AA}$) nur wenig. Die Li1-N1A- Bindungslänge hingegen ist mit $2.1800(17)\text{ \AA}$ leicht verlängert. Die S-N-Bindungslängen der S-Methyldiimidosulfinateinheit ($\text{S1-N1 } 1.6202(8)\text{ \AA}$; $\text{S1-N2 } 1.6039(8)\text{ \AA}$) weisen auf delokalisierte π -Elektronen hin. Beide Lithiumatome sind von drei Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom koordiniert und bilden einen verzerrten Tetraeder aus. Die Bindungswinkel werden von N1-

Li1-N2 (73.94(6)°) über N1-Li1-N1A (103.21(7)°) und N2-Li1-N1A (122.88(8)°) größer.^[68]

Ein zu **6** ähnlicher Komplex wurde von *Stalke et al.* dargestellt, indem die NH-Funktion von Sulfiniminaminen durch verschiedene Alkalimetalle metalliert wurde. Bei der Reaktion mit NaH, KH, Rb oder Cs bildeten sich ebenfalls Dimere im Kristallgitter aus. Dabei koordinierte jeweils ein THF-Molekül an das Alkalimetall. Bei der Reaktion mit LiPh wurde der etherfreie Komplex [(Me₃SiN)₂S(*t*-Bu)Li]₂ erhalten.^[70]

Anschließend wurden Salzeliminierungsreaktionen von **6** untersucht, da in lithiierten Komplexen ein Metallaustausch möglich ist.^[81] **6** reagierte mit Cp**M*Cl₃ (*M* = Ti, Zr, Hf) wie erwartet unter Salzeliminierung zu Cp*(Cl)₂*M*[Me₃SiNS(Me)NSiMe₃] (*M* = Ti **7**, Zr **8**, Hf **9**).



Schema 3.7: Darstellung von [Me₃SiN)₂S(Me)Li(THF)]₂ **6** und weitere Umsetzung unter LiCl-Eliminierung zu Cp*(Cl)₂*M*[Me₃SiNS(Me)NSiMe₃] (*M* = Ti **7**, Zr **8**, Hf **9**).

Die Ausbeuten von **7-9** liegen lediglich im moderaten Bereich, da möglicherweise in Folge von Mehrfachsubstitution, während der Reaktionsdurchführung nicht näher identifizierbare Nebenprodukte auftraten. Abb. 3.8 zeigt exemplarisch dazu das ¹H-NMR-Rohspektrum von Verbindung **7**.

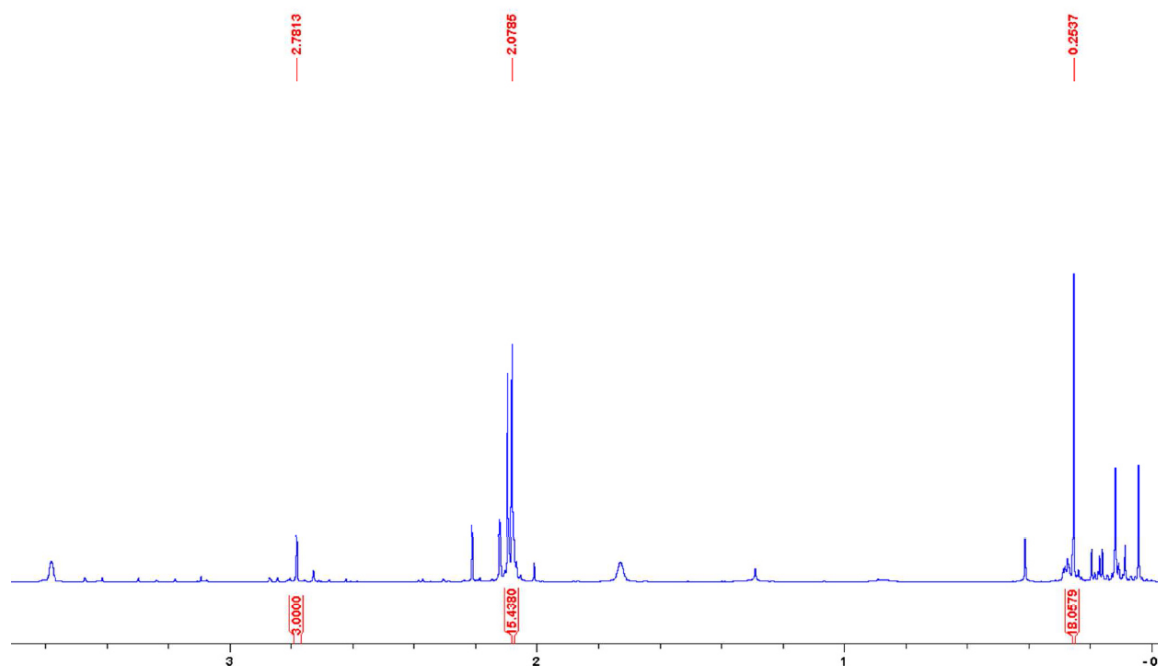


Abb. 3.8: ^1H -NMR-Rohspektrum von **7** in $\text{THF-}d_8$ (300 MHz, 25 °C). Die Produktsignale sowie die Integrale sind rot hervorgehoben.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind neben den rot markierten Produktsignalen von 0-0.2 ppm mehrere Singuletts, die den SiMe_3 -Gruppen entsprechen, zu erkennen. Von 2.0-2.2 ppm treten ebenfalls vier weitere Singuletts für die SMe -Resonanz auf. **7-9** wurden durch Umkristallisation aus THF isoliert und mittels ^1H -MR-Untersuchungen eindeutig charakterisiert. In Tabelle 3 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Komplexe **7-9** vergleichend aufgeführt.

Tabelle 3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Komplexe **7-9** in $\text{THF-}d_8$ (300 MHz, 25 °C).

	7		8		9	
	chemische Verschiebung [ppm]					
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
N-SiMe ₃	0.25	1.19	0.24	1.94	0.24	1.97
S-Me	2.78	12.68	2.70	13.39	2.67	13.08
Cp*	2.08	44.6, 125.4	2.17	48.3, 125.9	2.22	48.2, 123.7

Die NSiMe_3 -Signale (18 H) und das SMe -Signal (3 H) erscheinen als Singulett. Da bei **7-9** nur ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum für den Cp^* -Ring (15 H) zu sehen ist, ist dieser genau wie bei **3-5** η^5 -gebunden. Generell unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen bei dem Vergleich der Daten von **7-9** sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum kaum.^[68]

Eine zu **7** ähnliche Verbindung konnten *Roesky et al.* aus Cp^*TiCl_3 und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ darstellen. Mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2\text{NPPPh}_2\text{NHSiMe}_3$ identifiziert. Anders als bei **7** wird bei dieser Verbindung das Titanatom nicht von zwei Stickstoffatomen chelatisierend sondern einfach gebunden.^[82] Ähnliche Verbindungen des Zirkoniums oder Hafniums sind nicht bekannt.

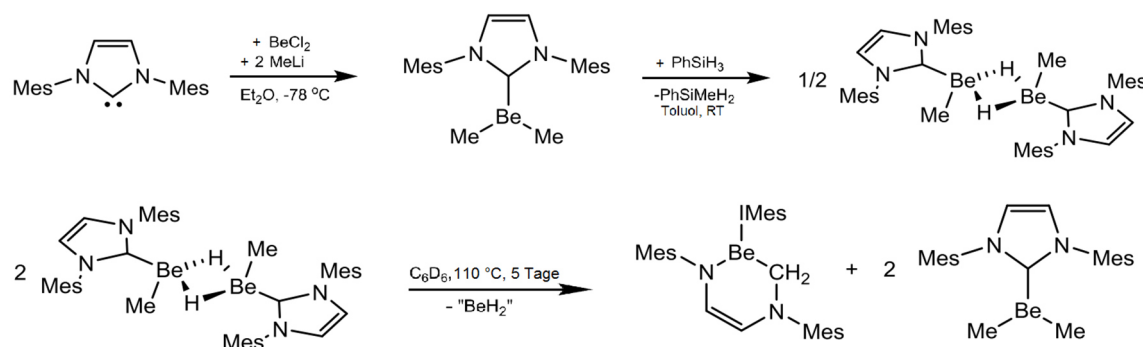
3.1.1.4. Zusammenfassung

Insgesamt wurden neun neue Verbindungen durch Reaktionen von $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ mit verschiedenen Metallalkylen dargestellt, wobei neben Insertions- auch Salzeliminierungsreaktionen untersucht wurden. Besonders hervorzuheben ist der bisher beispiellose Komplex $\{\text{Me}_3\text{SiNS}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SNSiMe}_3]\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Zn}\}_2$ **2**. Die weiteren Komplexe $[\text{MeZnN}(\text{SiMe}_3)\text{S}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]_2$ **1** sowie $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ **3**, Zr **4**, Hf **5**) wurden mittels Insertionsreaktion erhalten. Ausgehend von $[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}(\text{Me})\text{Li}(\text{THF})]_2$ **6** wurden durch LiCl-Eliminierung, drei weitere Diimidosulfinatkomplexe $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{M}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ **7**, Zr **8**, Hf **9**) synthetisiert.

3.1.2. Berylliumkomplexe *N,N'*-chelatisierender Liganden

3.1.2.1. Einleitung

Die Forschung auf dem Gebiet der Berylliumchemie wird aufgrund der hohen Toxizität der Metallverbindungen nur von wenigen Arbeitsgruppen betrieben. Dennoch konnten in den letzten Jahren einige interessante Verbindungen synthetisiert werden. *Kraus et al.* konnten z. B. $[\text{Be}(\text{NX}_3)_4]\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$)^[83] darstellen und *Hill et al.* konnten verschiedene Dimethylberyllium-NHC-Addukte charakterisieren (Schema 3.8).^[84]



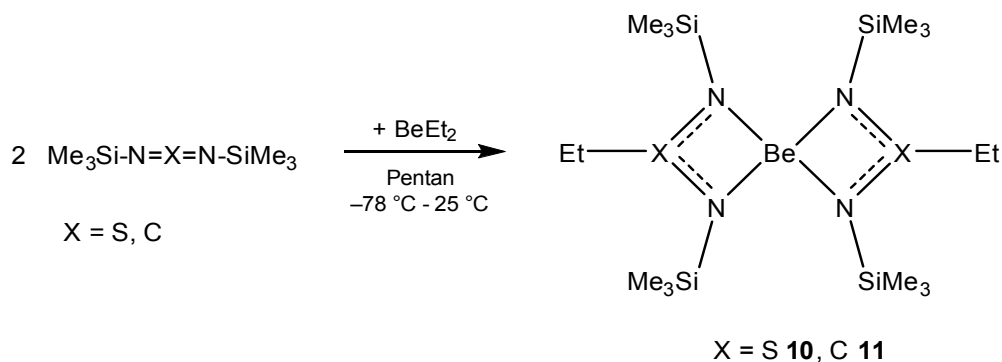
Schema 3.8: Syntheseroute zu verschiedenen Dimethylberyllium-NHC-Addukten.^[84]

Dehnike et al. konnten durch die Umsetzung von Diisopropylcyclohexyl-1,2-diamin mit BeCl_2 Kristallstrukturen von $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2)\text{BeCl}_2$ und $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2)\text{BeCl}(\text{N}_3)$ erhalten.^[85] Auch von *Schulz et al.* wurden einige neue Berylliumverbindungen, wie z. B. $\text{Be}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[86], Cp^*BeX ^[87] oder TpBeX ^[88] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Darüber hinaus gelang es TpBeX ($\text{X} = \text{H}, {}^2\text{H} (\text{D}), \text{N}_3$) darzustellen und ein Pyrazol-Addukt von TpBeF zu isolieren^[88]. Zudem wurde erst kürzlich eine Zusammenfassung über den aktuellen Stand der Berylliumchemie gemeinsam von *Schulz* und *Kraus* veröffentlicht.^[89] Eine besonders bemerkenswerte Entdeckung wurde im Juni 2016 von *Braunschweig et al.* publiziert. Erstmals gelang es durch die Reduktion eines BeCl_2 -Carben-Adduktes mit KC_8 einen stabilen, subvalenten Beryllium-Carbenkomplex zu synthetisieren, in dem die Berylliumatome die formale Oxidationsstufe Null aufweisen.^[90]

Insertionsreaktionen von Berylliumalkylen mit Carbodiimiden, Schwefeldiimiden und Amidinen sind hingegen nicht bekannt und werden im Nachfolgenden vorgestellt.

3.1.2.2. Berylliumamidinat- und -diimidosulfinatkomplexe

Die Reaktion von zwei Äquivalenten $X(\text{NSiMe}_3)_2$ ($X = \text{S}, \text{C}$) mit einem Äquivalenten BeEt_2 führt in sehr guten Ausbeuten zur Bildung der Komplexe $[\text{EtX}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ ($X = \text{S}$ **10**, C **11**) (Schema 3.9).



Schema 3.9: Darstellung von $[\text{EtR}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ ($\text{R} = \text{S}$ **10**, C **11**).

Von **10** wurden aus einer Pentanlösung bei 18 °C nach 24 h Lagerung farblose Kristalle erhalten. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 3.9).

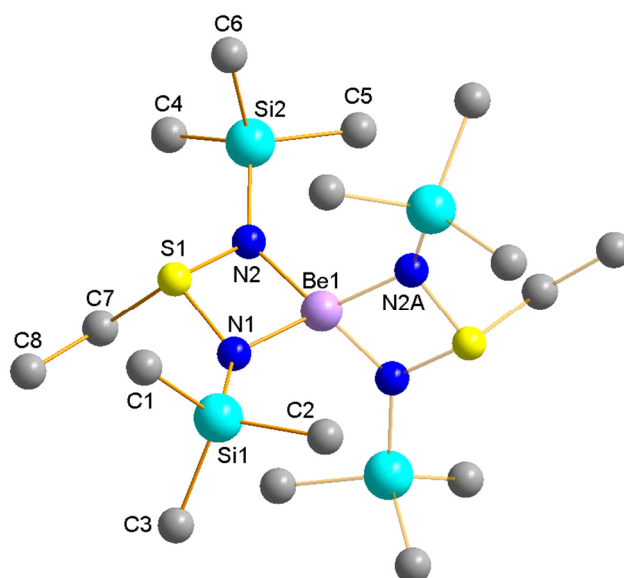


Abb. 3.9: Kristallstruktur von $[\text{EtS}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ **10**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der Molekülteil mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen resultiert aus der Symmetrieoperation $-x, y, -z+1/2$.

Der Be1-N1 -Abstand beträgt 1.7544(10) Å und der Be1-N2 -Abstand 1.7240(9) Å. Die strukturell ähnlichen Komplexe $\text{Be}[(\text{NSiMe}_3)_2\text{CPh}]_2$ ^[91] (1.723-1.730 Å) und $\text{Be}\{(\text{NSiMe}_3)_2\text{PPh}_2\}_2$ ^[92] (1.753-1.777 Å) weisen vergleichbare Be-N-Bindungs-

längen auf. Eine CSD-Datenbankrecherche ergab 25 weitere Berylliumverbindungen (Bindungsart „any“), in der das zentrale Berylliumatom vier Stickstoffatome koordiniert. Die Be-N-Bindungslängen liegen in diesen Komplexen zwischen 1.66 Å und 1.93 Å. Für die Diimidosulfinateinheit finden sich Bindungslängen von 1.6165(7) Å (S1-N1) bzw. 1.6224(7) Å (S1-N2). Diese Werte stimmen gut mit denen für S-N-Bindungen mit delokalisierten π -Elektronen (CSD-Datenbankrecherche: Ø 1.608 Å) sowie mit denen in Komplexen **1** und **3-5** gefundenen überein. Der Bindungswinkel von N1-S1-N2 beträgt 93.59(3)° und der N2-Be1-N1-Winkel 119.03(3)°. Eine leichte Winkelvergrößerung ist bei Betrachtung der N2-Be1-N2A-Atome festzustellen (129.60(10)°).

[EtC(NSiMe₃)₂]₂Be **11** wurde als farblose Flüssigkeit isoliert und wurde mittels NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert (Abb. 3.10).

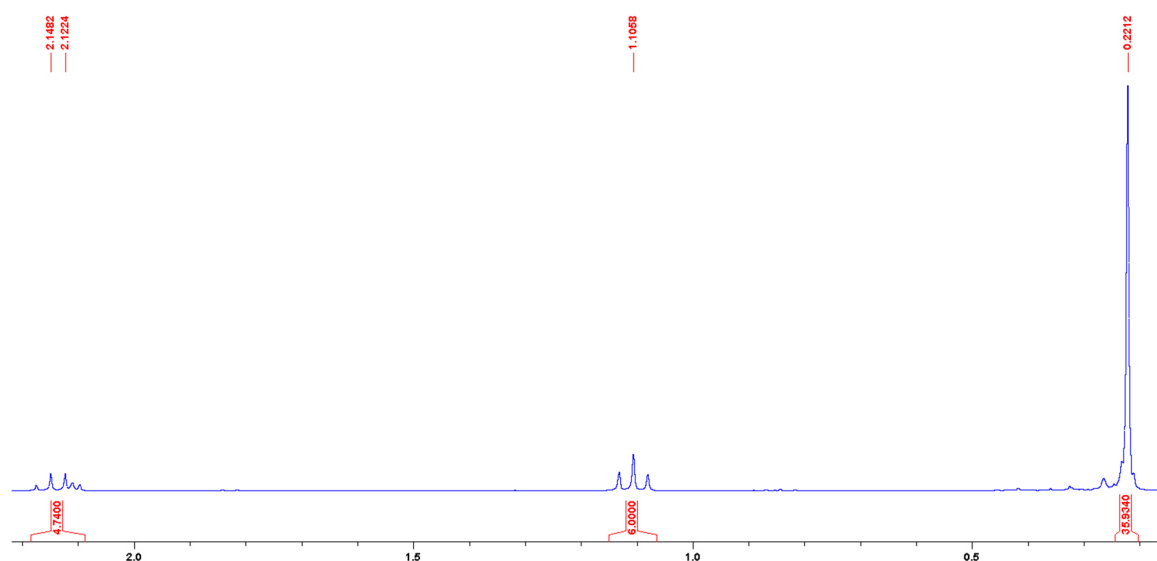


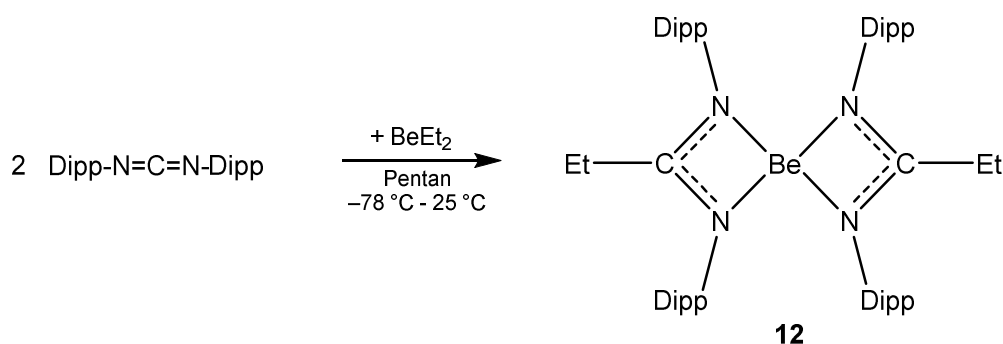
Abb. 3.10: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz) von Verbindung **11** in C₆D₆ bei 25 °C. Die Produktsignale und die Signalintensitäten sind rot markiert.

Im ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ wurde ein Singulett bei 0.22 ppm (36 H, SiMe₃) und für die Protonen der Ethylgruppe bei 1.10 ppm (t, 6 H) bzw. 2.13 ppm (quart, 4 H) gemessen. Die typischen Resonanzen einer BeEt-Gruppe fehlen, so dass zweifelsfrei eine Disubstitution erfolgte und die Bildung eines heteroleptischen Komplexes LBeEt ausgeschlossen werden kann. Die ¹H-NMR-Daten sind gut mit denen von Verbindung **10** vergleichbar (0.29 (SiMe₃), 1.02 (SCH₂CH₃), 2.30 ppm (SCH₂CH₃)). Im ¹³C-NMR-Spektrum wurden für **11** ebenfalls alle zu erwartenden

Signale beobachtet (1.7 (SiMe₃), 12.6 (CCH₂CH₃), 31.3 (CCH₂CH₃), 185.7 ppm (NCN)). Die ¹³C-NMR-Daten für **10** stimmen gut für die SiMe₃-Gruppen (2.3 ppm) überein, während es bei den Kohlenstoffatomen der Ethylgruppe größere Abweichungen gibt, da diese in **10** an ein Schwefelatom gebunden sind (4.8 (SCH₂CH₃), 56.1 ppm (SCH₂CH₃)).

Neben den homoleptischen Komplexen **10** und **11** wurden auch Versuche zur Darstellung der heteroleptischen Komplexe LBeEt unternommen. Reaktionen mit äquimolaren Mengen an (RN)₂X und BeEt₂ ergaben jedoch stets **10** und **11**. In der Literatur sind verschiedene Zinkamidinatkomplexe mit analoger Reaktivität bekannt. Bei den Verbindungen [t-BuC(NR)₂]₂Zn (R = *i*-Pr, Cy)^[93] und [(SiMe₃)₂NC(NR)₂]₂Zn (R = *i*-Pr, Cy)^[94] konnten ebenfalls ausschließlich die Spezies mit vierfach koordiniertem Metallatom synthetisiert werden. Insofern zeigen diese Reaktionen deutliche Analogien zwischen den Elementen Zink und Beryllium.

Um weitere Berylliumamidinatkomplexe zu synthetisieren, wurden zwei Äquivalente (DippN)₂C in Pentan gelöst und bei –78 °C mit einem Äquivalent BeEt₂ versetzt. Unter Insertion entstand die homoleptische Verbindung [EtC(NDipp)₂]₂Be **12** (Schema 3.10).



Schema 3.10: Darstellung von [EtC(NDipp)₂]₂Be **12**.

Von der Verbindung konnten ebenfalls Kristalle nach Lagerung bei 20 °C aus einer Pentanlösung isoliert werden. **12** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁.

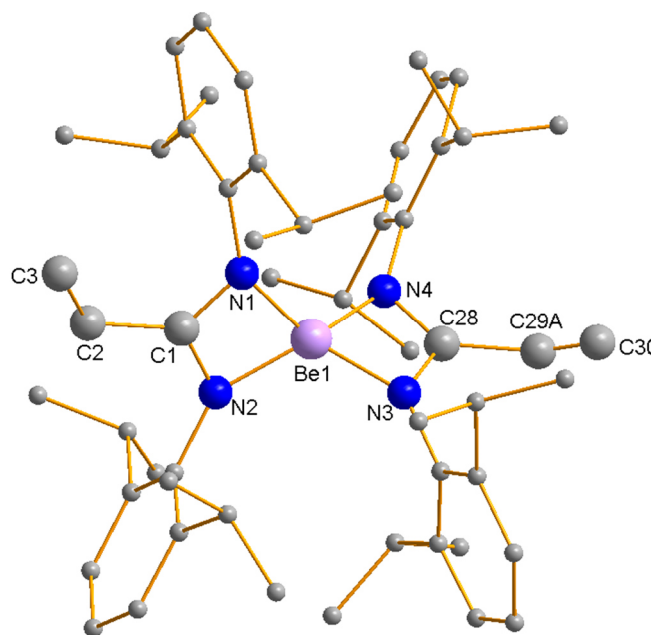
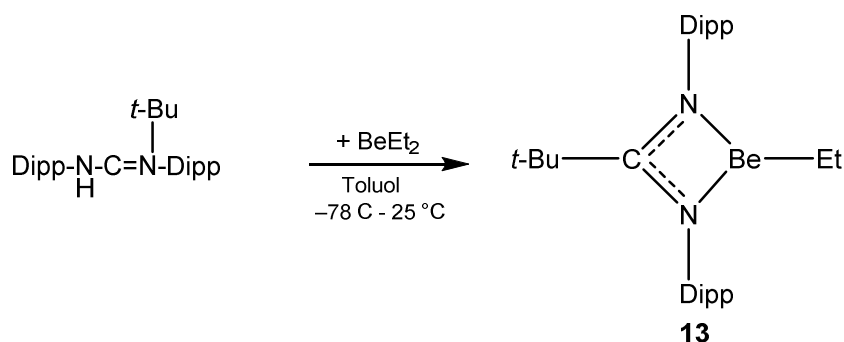


Abb. 3.11: Kristallstruktur von $[\text{EtC}(\text{NDipp})_2]_2\text{Be}$ **12**. Die Dipp-Reste sind verkleinert und Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Be-N-Abstände (Be1-N1 1.750(5), Be1-N2 1.731(5), Be1-N3 1.722(5), Be1-N4 1.761(5) Å) sind mit denen von Komplex **10** vergleichbar und stimmen gut mit den typischen Atomabständen in Berylliumamidinatkomplexen (1.73-1.75 Å) überein. Die N-C-Bindungslängen der Amidinateinheit (N2-C1 1.333(4), N1-C1 1.329(4), N4-C28 1.344(4), N3-C28 1.319(4) Å) zeigen wie erwartet das Vorliegen eines delokalisierten π -Elektronensystems.^[91,92] Die Bindungswinkel (N1-C1-N2 109.0(3)°, N3-C28-N4 109.1(3)°) sind im Vergleich zu der Verbindung **10** etwas größer. Die gegenüberliegenden N-Be1-N-Winkel sind sehr ähnlich und liegen zwischen 77.0° bzw. 138.2° (N3-Be1-N2 120.8(3), N1-Be1-N4 117.3(3), N3-Be1-N1 137.0(3), N2-Be1-N4 138.2(3), N2-Be1-N1 77.0(2), N3-Be1-N4 77.0(2)°).

Auch hier führten, wie schon bei **10** und **11**, weitere Reaktionen äquimolarer Mengen der Edukte, trotz des größeren, kinetisch stabilisierenden Dipp-Restes, nicht zu dem heteroleptischen Amidinatkomplex LBeEt .

Daher wurde eine alternative Syntheseroute verfolgt und Reaktionen von BeEt_2 mit Amidinen untersucht. $t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2\text{H}$ wurde in Toluol gelöst und bei -78°C mit einem Äquivalent BeEt_2 versetzt. Unter Ethanabspaltung kam es zu der Bildung des Komplexes $[t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **13** (Schema 3.11).



Schema 3.11: Darstellung von $[t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **13**.

^1H -NMR spektroskopische Untersuchungen in C_6D_6 zeigen die BeEt -Resonanz bei 0.35 ppm (quart, 2 H) und 1.34 ppm (t, 3 H). Die Signale sind im Vergleich zu denen in **10** (1.10 (t), 2.13 ppm (quart)) und **11** (1.02 (t), 2.30 ppm (sept)) tieffeldverschoben, da die Ethylgruppe direkt an das elektropositive Berylliumatom bindet. Die NMR-Studie belegt eindeutig die Bildung des heteroleptischen Komplexes $[t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale für die Kohlenstoffatome der Ethylgruppe in dem Vergleich zu **10** und **11** tieffeldverschoben (**10**: 12.6 (CCH_2CH_3), 31.3 (CCH_2CH_3); **11**: 4.8 (SCH_2CH_3); 56.1 (SCH_2CH_3); **13**: 7.3 (BeCH_2CH_3), 16.1 ppm (BeCH_2CH_3)).

In Komplex **13** ist das Berylliumatom von zwei Stickstoffatomen und einem Kohlenstoffatom des Ethylrestes dreifach koordiniert. Da alle in dieser Arbeit synthetisierten Berylliumkomplexe bisher die Koordinationszahl vier bevorzugten, wurde versucht bei **13** die vierte Koordinationsstelle durch 4-Dimethylaminopyridin abzusättigen. Dies gelang jedoch nicht, vermutlich in Folge der Abschirmung des Berylliumatoms durch die sterisch anspruchsvollen Amidinatliganden. In der CSD-Datenbank sind nur fünf weitere dreibindige heteroleptische C-Be- N_2 -Komplexe, wie z. B. $\{\text{MesN}(\text{CH})_2\text{NMes}\}_2\text{BeC}^{[84]}$ oder $(\text{Dipp}_2\text{N}_2\text{C}_3\text{Me}_2)\text{BeMe}^{[95]}$ bekannt.

13 ist in Pentan sehr gut löslich und konnte in guten Ausbeuten als weißes Pulver isoliert werden. Es gelang ebenfalls für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus Pentan bei 20 °C zu isolieren. Eine vollständige Lösung der Kristallstruktur gestaltete sich jedoch aufgrund eines Zwillingsproblems als schwierig, sodass nur die Konnektivität der Verbindung eindeutig bestätigt werden konnte. In Abb. 3.12 ist Kristallstruktur von $[t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ gezeigt.

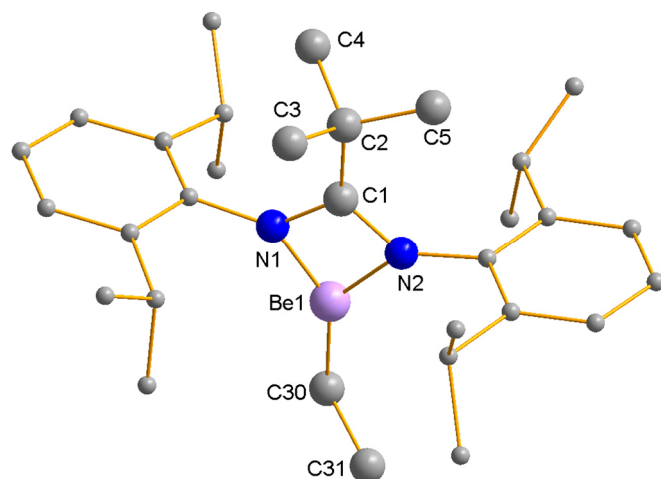
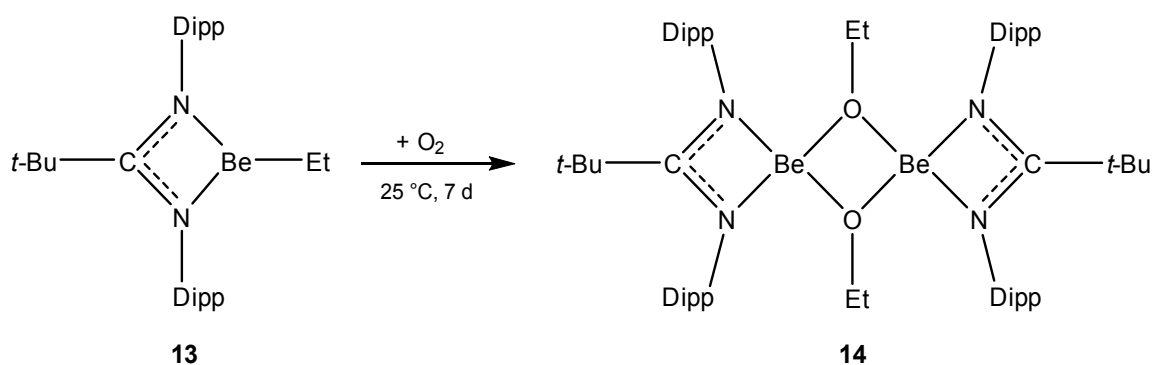


Abb. 3.12: Kristallstruktur von $[t\text{-BuC(NDipp)}_2]\text{BeEt}$ **13**. Die Dipp-Reste sind verkleinert und die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Auch bei **13** bildete sich schon wie bei den Strukturen **10** und **12** ein BeN_2C -Vierring aus, wobei in diesem Fall das Berylliumatom dreifach koordiniert ist. Die Verbindung ist anscheinend aufgrund der sterisch anspruchsvollen Dipp-Reste stabil, da bei Raumtemperatur auch nach mehreren Wochen keine Zersetzung beobachtet werden konnte.

Nach sieben Tagen konnten aus dem Reaktionsansatz der zu der Bildung von **13** führte, einige Kristalle von $[(t\text{-BuC(NDipp)}_2)\text{BeOEt}]_2$ **14** isoliert werden.



Schema 3.12: Darstellung von $[(t\text{-BuC(NDipp)}_2)\text{BeOEt}]_2$ **14**.

Durch die längere Lagerzeit ist es zur Oxidation, unter Einschub des Sauerstoffatoms in die Be-Et -Bindung, gekommen. **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$.

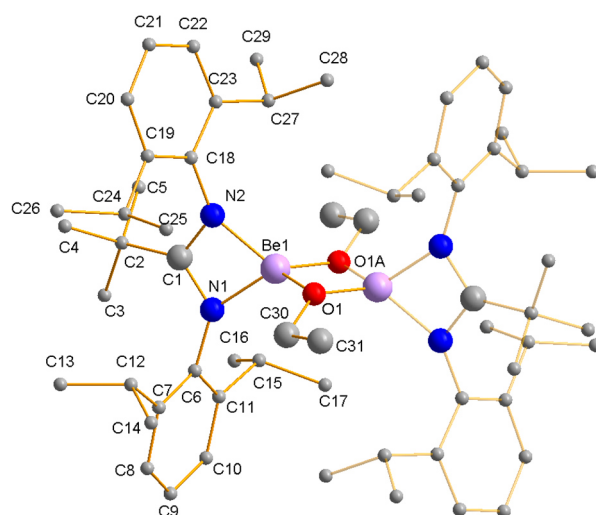


Abb. 3.13: Kristallstruktur von $[(t\text{-BuC}(\text{N-Dipp})_2)\text{BeOEt}]_2$ **14**. Die Dipp- und *t*-Bu-Reste sind verkleinert und die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der Molekülteil mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen resultiert aus der Symmetrieoperation $-x+1, -y, -z+1$.

Auch bei **14** liegen die N-C-Atomabstände (1.338(2), 1.349(2) Å) im typischen Bereich von Amidinatkomplexen.^[24,96] Der Be-N-Atomabstand (Be1-N2 1.793(3), Be1-N1 1.758(2) Å) ist im Vergleich zu den Komplexen **10** und **12** minimal verlängert. Der N1-C1-N2-Bindungswinkel von 107.52(14)° ist sehr gut mit den für **12** (109.0(3)°, 109.1(3)°) ermittelten Winkeln vergleichbar. Die restlichen Winkel liegen zwischen 75.23° und 127.01° (N1-Be1-N2 75.23(10), O1A-Be1-O1 89.96(12), O1-Be1-N2 127.01(14), O1A-Be1-N2 126.62(14), O1A-Be1-N1 121.47(14), O1-Be1-N1 120.69(14)°).

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Komplexe **10**, **12** und **14** vergleichend dargestellt.

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **10**, **12** und **14**.

	10	12	14
	Bindungslängen [Å]		
Be-N	1.7544(10), 1.7240(9)	1.731(5), 1.750(5) 1.761(5), 1.722(5)	1.758(2), 1.793(3)
N-R _b	1.6165(7), 1.6224(7)	1.329(4), 1.319(4), 1.333(4), 1.344(4)	1.338(2), 1.349(2)
	Bindungswinkel [°]		
N-X-N	93.59(3)	109.1(3), 109.0(3)	107.52(14)
N-Be-N	85.48(3), 119.03(3) 122.97(10), 129.60(10)	120.8(3), 137.0(3), 77.0(2), 138.2(3), 117.3(3)	75.23(10)

X = S, C; b = backbone

Die Komplexe **10-14** wurden ebenfalls vollständig über multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. In Tabelle 5 sind ausgewählte chemische Verschiebungen aus den ^1H -, ^{13}C - und ^9Be -NMR-Messungen zusammengefasst.

Tabelle 5: ^1H -, ^{13}C - und ^9Be -NMR Verschiebungen der Komplexe **10-14** in C_6D_6 (300, 75, 42 MHz, 25 °C).

	10	11	12	13	14
	chemische Verschiebung [ppm]				
$^1\text{H}^{[a]}$ (quart, t)	1.02 2.30 ^[b]	1.10 2.13	0.27 2.07	0.35 1.34	1.51 4.26
$^{13}\text{C}^{[a, c]}$	4.8 56.1	12.6 31.3	9.0 25.1	7.3 16.1	---
	---	185.7	183.0	195.2	---
^9Be	4.1	5.2	8.1	17.9	3.6 ^[d]

[a]: X-Et (X = S, C); [b]: sept; [c]: untere Zeile: NCN; [d]: Messung in $\text{THF-}d_8$ wegen schlechter Löslichkeit in C_6D_6

Im ^1H -NMR-Spektrum weisen die Protonen der Ethylgruppe von **10** und **11** eine ähnliche chemische Verschiebung auf (1.02, 2.30 ppm; 1.10, 2.13 ppm). Bei **12** ist das Quartett (0.27 ppm) im Vergleich mit **10** und **11** hochfeldverschoben. Der Sauerstoffkomplex **14** weist eine deutliche Tieffeldverschiebung (1.51 ppm) im Vergleich mit den Komplexen **10-13** auf. Die Signalverschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum von RCH_2CH_3 für **10-14** nimmt zum höheren Feld hin ab. Bei der NCN-Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ein Unterschied von ca. 10 ppm zwischen den Komplexen mit vierfach koordiniertem Berylliumatom im Vergleich zu den Komplexen mit dreifach koordiniertem Berylliumatom festzustellen. Auch im ^9Be -NMR-Spektrum ist die deutliche Verschiebung von über 10 ppm bei dem Vergleich von **13** mit den anderen Komplexen zu erkennen. Dies ist ebenfalls auf die geringe Koordinationszahl des Berylliumatoms zurückzuführen.

3.1.2.3. Zusammenfassung

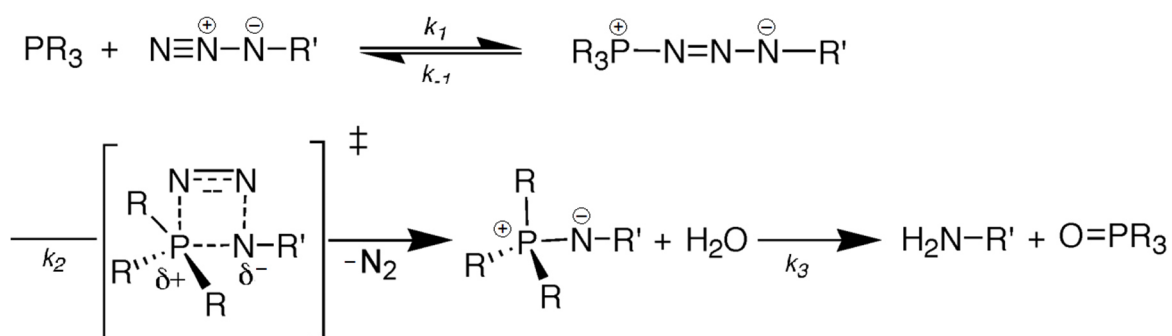
In diesem Kapitel wurden vier neue Berylliumamidinatkomplexe vorgestellt. Mittels Insertionsreaktion wurden $(\text{SiMe}_3\text{N})_2\text{X}$ (X = S, C) bzw. $(\text{DippN})_2\text{C}$ mit BeEt_2 zu den homoleptischen Bisdiimidisulfinat- $\text{EtS}(\text{NSiMe}_3)_2)_2\text{Be}$ **10** bzw. Bisamidinatkomplexen $[\text{EtC}(\text{NSiMe}_3)_2)_2\text{Be}$ **11** und $[\text{EtC}(\text{NDipp})_2)_2\text{Be}$ **12** umgesetzt. Unter Ethanabspaltung konnte der heteroleptische Komplex $[\text{t-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **13**

dargestellt werden, der unter Oxidation mit O₂ zu [(*t*-BuC(NDipp)₂)BeOEt]₂ **14** reagiert.

3.1.3. Bisiminophosphoranmethanid- und -methandiidkomplexe

3.1.3.1. Einleitung

Die Synthese von Iminophosphoranen kann über die Staudinger-^[97] (Schema 3.13) oder Kirsanovreaktion^[98] erfolgen und ist seit fast 100 Jahren bekannt.



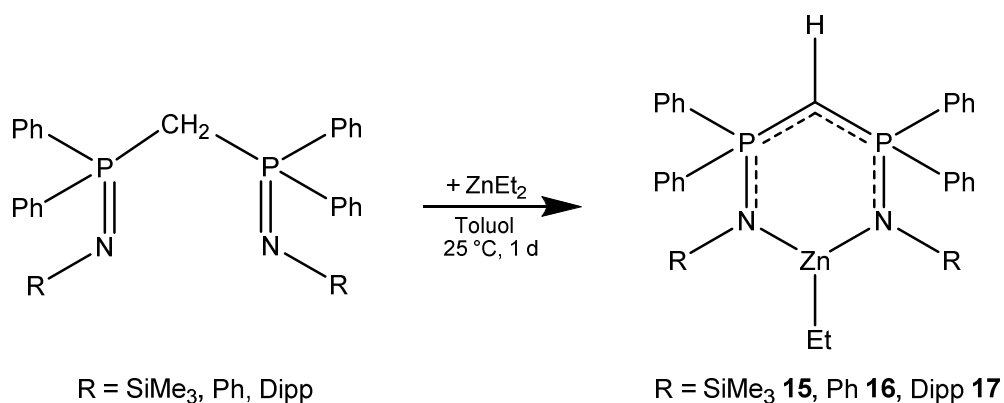
Schema 3.13: Staudingerreaktion zur Synthese von Iminophosphoranen.^[99]

Bisiminophosphorane sind ebenfalls über diese Reaktionen zugänglich, wurden jedoch zunächst nicht synthetisiert. Erst 1979, als die Reaktion von (SiMe₃)N₃ mit Bisphospanen (Ph₂P)(CH₂)_n(PPh₂) (n = 1-3) unter Stickstoffabspaltung zu (H₂C)(PPh₂NR)₂ durchgeführt wurde, rückten sie in den Fokus der Forschung. Das Produkt ist in einer einfachen Reaktion zugänglich und wurde in sehr guten Ausbeuten erhalten.^[100] Seitdem werden Reaktionen von Metallen mit Bisiminophosphoranen intensiv erforscht. In der Literatur sind inzwischen eine Vielzahl von Metallbisiminophosphorankomplexen, die aus (H₂C)(PPh₂NR)₂ oder mono [HC(PPh₂NR)₂]⁻ bzw. dianionischen [C(PPh₂NR)₂]²⁻ Bisiminophosphoranen dargestellt wurden, bekannt.^[101] Dabei wurden verschiedene Metallkomplexe synthetisiert, charakterisiert und auch auf ihre katalytische Aktivität untersucht.^[102] Erst kürzlich wurde von Schulz *et al.* durch die Reaktion von Cp*₂Zn₂ mit zwei Äquivalenten (H₂C)(PPh₂NPh)₂ der homoleptische Komplex [HC(PPh₂NPh)₂]₂Zn₂ hergestellt. Die Reaktion mit (H₂C)(PPh₂NPh)₂ (R = SiMe₃, Dipp) führte hingegen zu den heteroleptischen Komplexen [HC(PPh₂NR)₂]₂ZnZnCp*.^[103] Außerdem wurde von Schulz *et al.* H₂C(PPh₂S)₂ mit Cp*₂Zn umgesetzt und es konnte ein Bisiminothiophosphoranmethanidkomplex des Typs [HC(PPh₂S)₂]₂Zn erhalten

werden.^[104] Eine CSD-Datenbankrecherche ergab insgesamt neun Treffer für heteroleptische Zinkbisiminophosphoranmethanidkomplexe mit dreifach koordiniertem Zinkatom, wie z. B. $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnPh}$ ^[105], $[(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnMe}$ ^[106] und $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{NPPh}_2)_2\text{CH}]\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[107]. Im Folgenden werden drei neue heteroleptische Zinkbisiminophosphoranmethanidkomplexe, mit dreifach koordiniertem Zinkatom, vorgestellt und ihre Bindungssituation diskutiert.

3.1.3.2. Zinkbisiminophosphoranmethanidkomplexe

$(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NPh})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Dipp}$) wurde bei Raumtemperatur in Toluol gelöst und mit einer äquimolaren Menge ZnEt_2 Lösung (1 M in Hexan) versetzt. Nach 15 h Reaktionszeit wurden unter Ethaneliminierung Komplexe des Typs $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR}_2)]\text{ZnEt}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **15**, Ph **16**, Dipp **17**) erhalten (Schema 3.14).



Schema 3.14: Darstellung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR}_2)]\text{ZnEt}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **15**, Ph **16**, Dipp **17**).

Farblose Kristalle von **15** und **16** wurden nach Lagerung bei 20 °C aus einer THF-Lösung bzw. aus einer Toluollösung bei 0 °C (**17**) innerhalb von 24 h isoliert. **15** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$, **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Abb.3.14) und **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Abb. 3.15)

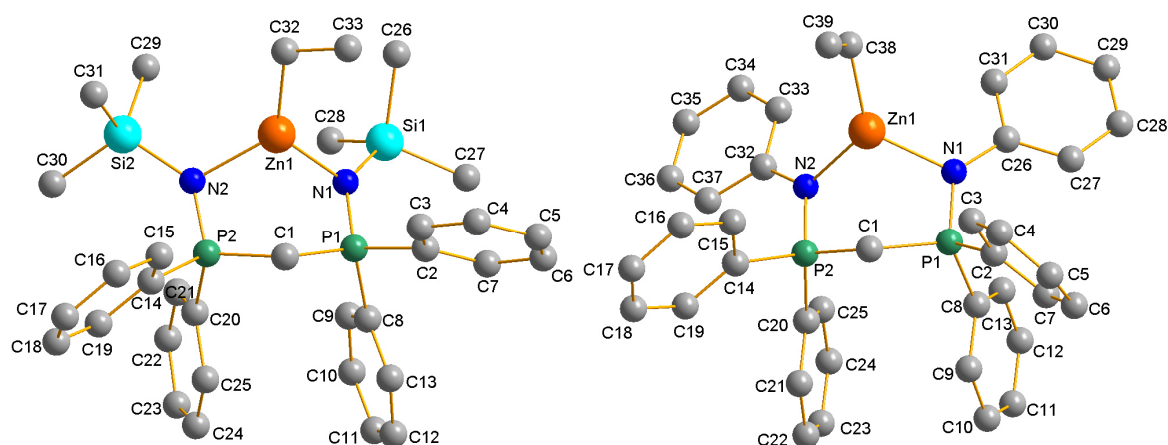


Abb. 3.14: Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZnEt}$ **15** (links) und $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NPh}_2)\text{ZnEt}$ **16** (rechts). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Zinkatom ist in den Verbindungen **15-17** chelatisierend von zwei Stickstoffatomen und dem Kohlenstoffatom der Ethylgruppe dreifach koordiniert. Die Geometrie um das Zinkatom herum kann als trigonal-planar beschrieben werden, da die Summe der Bindungswinkel ca. 360° beträgt ($358.4(7)^\circ$ **15**, $358.0(7)^\circ$ **16**, $360.0(8)^\circ$ **17**).

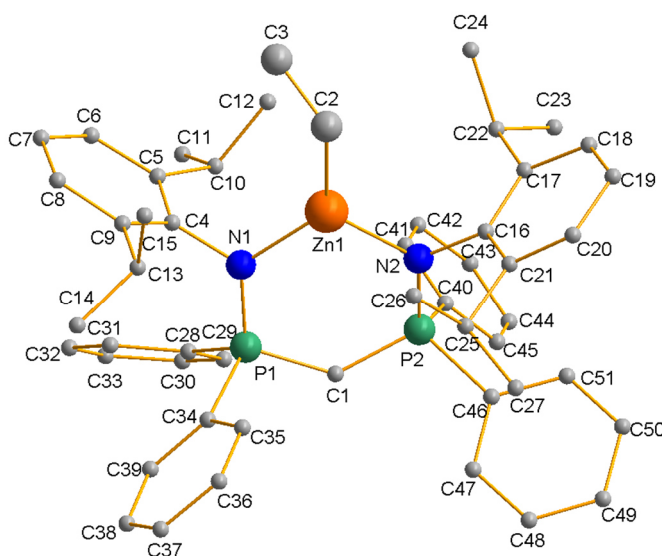


Abb. 3.15: Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{ZnEt}$ **17**. Die Kohlenstoffatome sind verkleinert und die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

In Tabelle 6 sind die Bindungslängen und die Bindungswinkel der Komplexe $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR}')_2]\text{ZnR}$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Dipp}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) vergleichend zusammengefasst.

Tabelle 6: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von [HC(PPh₂NSiMe₃)₂]ZnMe^[106], [HC(PPh₂NR)₂]ZnMe (R = Ph, Dipp)^[108] und **15-17**. Die Standardabweichungen sind den Publikationen entnommen oder wurden von den hinterlegten Atompositionen berechnet (CCDC-1295755).

	L ¹ ZnMe ^[106]	L ² ZnMe ^[108]	L ³ ZnMe ^[108]	L ¹ ZnEt 15	L ² ZnEt 16	L ³ ZnEt 17
	Bindungslängen [Å]					
Zn-N	2.083(3), 2.042(3)	2.0417(12), 2.0759(13)	1.966(5), 1.966(5)	2.0668(16), 2.0375(15)	2.0326(14), 2.0299(15)	1.9641(16), 1.9782(16)
Zn-C _b	2.527(4)	2.4985(14)	3.392(6)	2.5897(18)	2.5986(18)	3.3869(19)
N-P	1.585(3), 1.600(3)	1.6216(12), 1.6212(12)	1.621(5), 1.628(5)	1.5946(15), 1.5969(15)	1.6167(15), 1.6170(16)	1.6226(16), 1.6220(16)
P-C	1.728(4), 1.739(4)	1.7271(14), 1.7325(14)	1.700(5), 1.702(5)	1.7319(19), 1.7449(18)	1.7409(17), 1.7264(18)	1.696(2), 1.698(2)
Zn-C _{Alkyl}	1.958(4)	1.9614(16)	1.947(6)	1.9762(19)	1.9720(19)	1.980(2)
	Bindungswinkel [°]					
P-C-P	120.1(2)	124.84(8)	130.9(3)	119.90(11)	124.32(10)	134.63(12)
C-P-N	106.8(2), 110.18(10)	104.95(7), 104.65(7)	112.1(3), 111.9(3)	107.22(9), 109.34(8)	104.76(8), 104.76(8)	112.04(9), 111.18(9)
P-N-Zn	110.13(10), 111.10(10)	100.96(6), 100.67(6)	122.0(3), 124.6(3)	100.40(8), 101.05(8)	104.65(7), 103.86(8)	124.27(9), 124.51(9)
N-Zn-N	99.4(1)	103.34(5)	107.86(19)	101.24(6)	102.88(6)	107.24(6)
N-Zn-C _{Alkyl}	128.9(2), 129.8(2)	133.75(6), 121.74(6)	123.3(3), 128.7(3)	129.45(7), 127.69(8)	127.80(7), 127.34(7)	128.81(8), 123.94(8)
N-P...P-N	15.49	1.38(7)	17.8(3)	12.7(8)	4.67(8)	14.17(9)

L¹ = SiMe₃; L² = Ph; L³ = Dipp; b = *backbone*

Generell sind die Bindungslängen und Bindungswinkel in den Komplexen mit Methyl- und Ethylresten sehr ähnlich. Die Zn-N-Bindungslängen liegen zwischen 1.96 Å und 2.08 Å und nehmen überraschenderweise aufgrund der Ausbildung einer attraktiven transannularen Zn-C_b-Wechselwirkung von dem SiMe₃-Substituenten hin zum sterisch anspruchsvollsten Dipp-Substituenten ab (**15**: 2.5897(18), **16**: 2.5986(18), **17**: 3.3869(19) Å). Ähnliche Bindungslängen werden für die hetero- bzw. homoleptischen Komplexe [HC(PPh₂NDipp)₂]ZnZnCp* (Ø 1.985(1) Å) und [HC(Ph₂PNPh)₂]Zn₂ (Ø 2.059(2) Å) erhalten. Auch die P-N- und P-C-Bindungslängen sowie die P-C-P-, N-Zn-N- und N-P-C-Bindungswinkel stimmen sehr gut mit denen der beiden Komplexe überein.^[103]

Die Komplexe **15-17** wurden zusätzlich mittels heteronuklearer NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C, ³¹P) charakterisiert. Tabelle 7 zeigt die chemischen Verschiebungen im ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von **15-17**, welche mit denen der

Verbindungen $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnMe}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3^{[106]}, \text{Ph}, \text{Dipp}$)^[108] verglichen werden.

Tabelle 7: ¹H- und ³¹P-NMR Verschiebungen in C₆D₆ (300, 121 MHz, 25 °C) von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZnMe}^{[106]}$, $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnMe}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Dipp}$)^[108] und der Komplexe 15-17.

	L¹ZnMe^[106]	L²ZnMe^[108]	L³ZnMe^[108]	L¹ZnEt 15	L²ZnEt 16	L³ZnEt 17
	chemische Verschiebung [ppm]					
	¹ H					
Zn-C _{Alkyl}	0.17	0.41	−0.59	0.95, 1.84	1.28, 1.86	0.31, 0.93
H-C _b	1.92	1.82	1.65	1.93	1.83	1.64
	³¹ P					
	26.2	23.8	29.4	26.0	23.6	28.9

L¹ = SiMe₃; L² = Ph; L³ = Dipp; b = *backbone*

Bei dem Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnMe}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Dipp}$) mit $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnEt}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Dipp}$) ist die sukzessive Resonanzverschiebung der Alkyl- und Alkylenprotonen zum höheren Feld hin auffällig. Diese lässt sich auf die Geometrie des $\text{ZnP}_2\text{N}_2\text{C}$ -Rings zurückführen. Je weiter der zentrale Ring von der Planarität abweicht, desto größer ist die Verschiebung hin zum tieferen Feld aufgrund der Ausbildung einer attraktiven transannularen Zn-C_b-Wechselwirkung. In den folgenden Abschnitten wird die Abweichung aus der Ebene anhand der Kristallstrukturen von **15-17** noch vertiefend erläutert.

Die Protonen am *backbone* Kohlenstoffatom des Liganden erscheinen jeweils als Singulett zwischen 1.64 ppm und 1.93 ppm (1 H). Im ³¹P-NMR-Spektrum sind ebenfalls Singulett für die zwei chemisch äquivalenten Phosphoratome zu erkennen, die im Vergleich zu den Edukten $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{PNR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$: −5.3, Ph: −3.3, Dipp: −16.2 ppm) deutlich tieffeld verschoben sind.^[108]

Um den Einfluss der verschiedenen Zinkalkyle auf die Struktur der Komplexe zu untersuchen, wurden die Kristallstrukturen von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR}')_2]\text{ZnR}$ ($\text{R}' = \text{Ph}, \text{Dipp}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) farbig markiert und übereinander gelegt. Links ist **16** und rechts ist **17** in blau dargestellt. Die entsprechenden ZnMe-Bisiminophosphoranmethanidkomplexe sind rot markiert (Abb. 3.16).^[108]

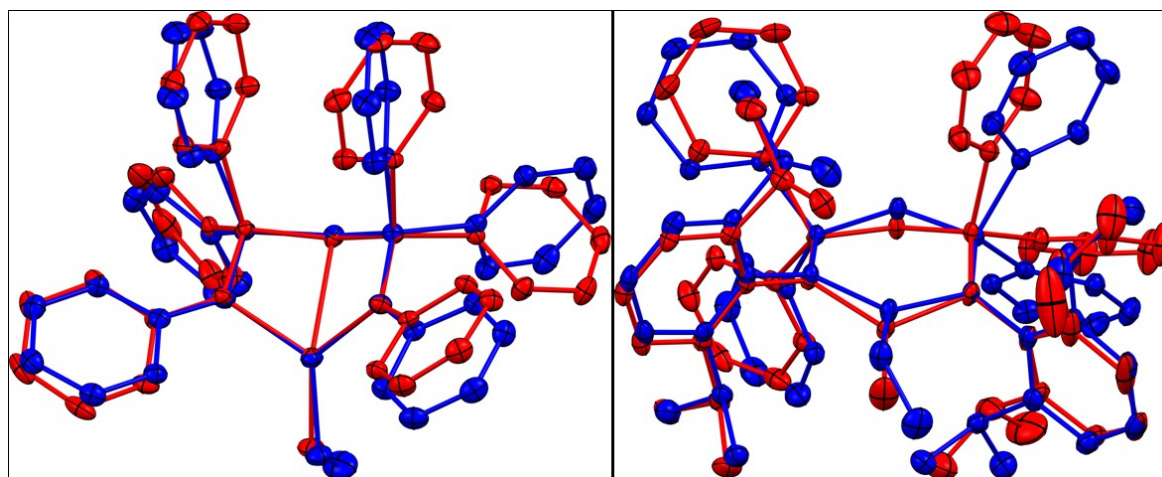


Abb. 3.16: Konfigurationsvergleich der Komplexe 16 (rechts) und 17 (links) mit den entsprechenden ZnMe-Bisiminophosphanmethanidkomplexen. Dabei ist Zn-Et blau und Zn-Me rot hervorgehoben.^[108]

Abb. 3.16 zeigt, dass der etwas größere Ethylrest im Vergleich zum Methylrest kaum Einfluss auf die Konfiguration des Moleküls ausübt. Die Strukturen sind, unabhängig von dem an das Zinkatom gebundenen Alkylrest, sehr ähnlich und liegen teilweise genau übereinander. Es fällt jedoch auf, dass sich die Form des zentralen $\text{ZnP}_2\text{N}_2\text{C}$ -Sechsrings in Abhängigkeit des am Stickstoffatom gebundenen Restes unterscheidet. In Abb. 3.17 sind der Übersicht halber nur die zentralen Struktur motive der Komplexe **15-17** dargestellt.

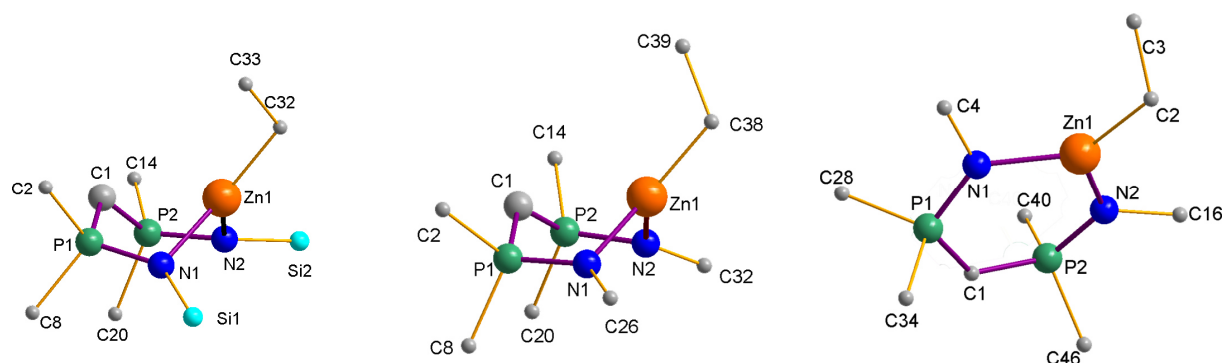


Abb. 3.17: Zentrales Strukturmotiv (lila hervorgehoben) von **15** (rechts), **16** (Mitte) und **17** (links). Die *ipso*-Atome sowie die Ethylgruppe sind verkleinert und die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

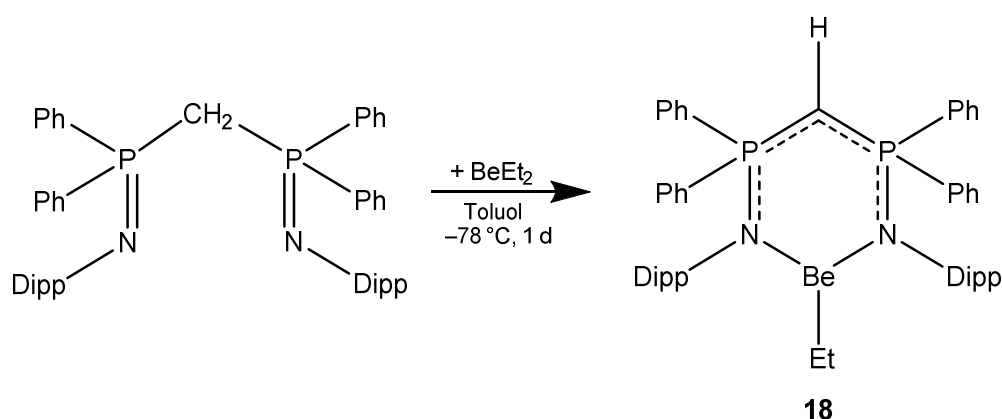
Bei Betrachtung des lila hervorgehobenen $\text{ZnP}_2\text{N}_2\text{C}$ -Rings ist ein deutlicher Substituenteneinfluss auf die Konformation zu beobachten. **15** und **16** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Ph) kristallisieren in der Wannenkonformation und weisen ähnliche Zn1-C1 -Atomabstände auf (2.5897(18) **15**; 2.5986(18) **16**). Der sterisch anspruchsvollere Dipp-Rest scheint den $\text{ZnP}_2\text{N}_2\text{C}$ -Ring in die Planarität zu zwingen, woraus ein längerer Zn1-C1 -Abstand (3.3869(19) **17**) resultiert. Beim Vergleich der Zn1-C1 -Atomabstände von **15-17** mit den Komplexen $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnMe}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$:

2.527(4); Ph: 2.4985(14); Dipp: 3.392(6)) ist der gleiche Trend zu beobachten. In der Literatur wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. So berichteten z. B. *Hill et al.* über einen Mg1-C31-Abstand von 2.460(8) Å in dem Komplex $[\{\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{MgCl}]_2$ ^[109]. *Stephan et al.* konnten einen noch größeren Abstand zwischen Mg-C1 (2.787(3) Å) in der Verbindung $[\{\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NMes})_2\}\text{MgCl}]_2$ ^[110], aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Mesityl-Substituenten beobachten.

3.1.3.3. Berylliumbisiminophosphoranmethanid und -methandiidkomplexe

Alle mit ZnEt_2 vorgestellten Reaktionen wurden analog mit BeEt_2 durchgeführt. Die Experimente, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, lieferten jedoch nicht die gewünschten Produkte. Im ^1H -NMR-Spektrum war nur der freie Ligand zu erkennen. Zudem wurde die Bildung eines Feststoffs in der zuvor klaren Lösung beobachtet, der sich in keinem Lösungsmittel wieder aufnehmen lies und somit nicht weiter identifiziert werden konnte. Aufgrund der deutlich höheren Reaktivität von BeEt_2 im Vergleich mit den Zinkalkylen wurde die Reaktionstemperatur auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt. Daraufhin wurden die Umsetzungen von $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}, \text{Dipp}$) mit einem Äquivalenten BeEt_2 erneut durchgeführt. *In situ* ^1H -NMR spektroskopische Studien zeigten, dass die Reaktion unter Bildung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{BeEt}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) verläuft. Diese Verbindungen sind jedoch nur kurzzeitig stabil. Nach ein bis drei Tagen wurde wiederum in der Lösung die Bildung eines Feststoffes und des freien Liganden beobachtet. Zur Stabilisierung der dreibindigen Berylliumkomplexe wurde daher versucht die vierte Koordinationsstelle unter Verwendung koordinierender Lösungsmittel wie THF und CH_3CN zu blockieren. Diese Versuche verliefen jedoch nach Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums nicht erfolgreich. Auch die Zugabe von einer Base wie 4-Dimethylaminopyridin vor oder nach der Reaktion führte zu keiner Koordination an das Berylliumatom. Dies ist wahrscheinlich auf die sterisch anspruchsvollen Liganden zurückzuführen. Eine vergleichbare Beobachtung konnte von *Liddle et al.* bei dem Komplex $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{Li}$ gemacht werden.^[111]

Die Reaktion von äquimolaren Mengen $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2$ und BeEt_2 führte hingegen zu der Bildung des gewünschten heteroleptischen Komplexes $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **18** (Schema 3.15). Dieser ist wahrscheinlich im Vergleich zu den Reaktionen mit $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) aufgrund der sterisch anspruchsvolleren Dipp-Reste stabil.



Schema 3.15: Darstellung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **18**.

Komplex **18** wurde mit kaltem Pentan gewaschen und konnte in sehr guten Ausbeuten als weißes Pulver isoliert werden. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren in C_6D_6 zeigten die zu erwartenden Signale und Integrale. Die Protonen der an das Berylliumatom gebundenen Ethylgruppe sind bei -0.24 (quart, 2 H) und 0.50 ppm (t, 3 H) zu finden. Das Singulett für das *backbone* CH des Liganden erscheint bei 1.02 ppm (1 H). Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind ebenfalls die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen bei 11.3 ppm (BeCH_2CH_3) und 12.2 ppm (BeCH_2CH_3) zu finden. Ein Singulett ist auch für das *backbone* Kohlenstoffatom PCHP bei 23.3 ppm zu erkennen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Singulett für die chemisch äquivalenten Phosphoratome zu erkennen. Dieses liegt bei 30.0 ppm und ist im Vergleich zum Edukt $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2$ deutlich verschoben (-16.2 ppm). Zusätzlich konnten mittels ATR-IR-Messung das Vorliegen einer $\text{P}=\text{N}$ -Streckschwingung bei 1238 cm^{-1} nachgewiesen werden.^[112]

Von **18** wurden farblose Kristalle aus einer Toluollösung bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 h isoliert werden. **18** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*.

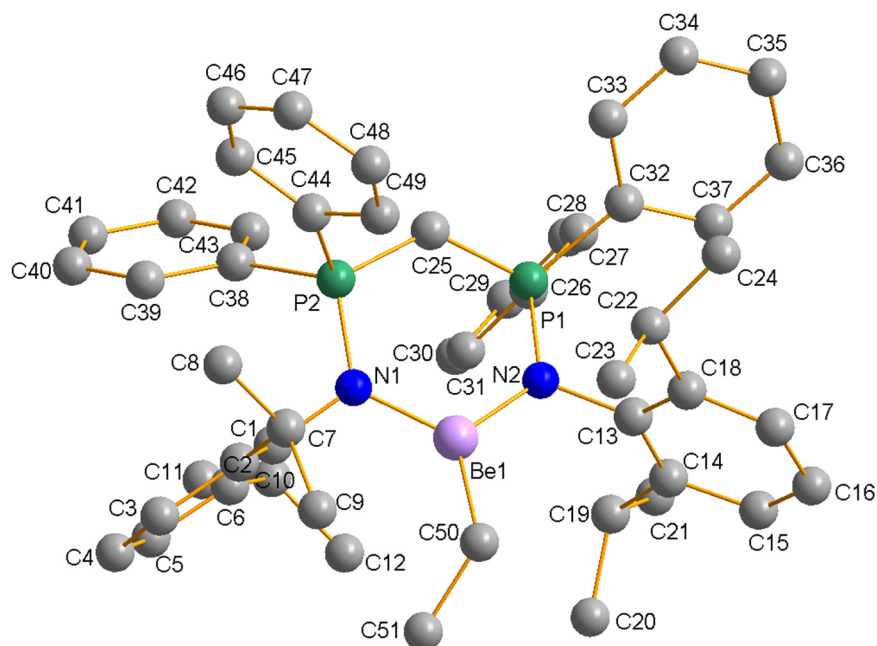


Abb. 3.18: Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **18**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Berylliumatom ist von zwei Stickstoffatomen und dem Kohlenstoffatom der Ethylgruppe trigonal-planar koordiniert ($359.8(2)^\circ$). Ähnlich wie bei den Zinkkomplexen **15-17** sowie $\text{L}_2\text{Zn}_2^{[106]}$ und $\text{Cp}^*\text{ZnZnL}^{[103,113]}$ kommt es zu einer leichten Verzerrung des $\text{BeP}_2\text{N}_2\text{C}$ -Rings.

In Tabelle 8 sind die Bindungslängen und Winkel von **17** und **18** vergleichend dargestellt.

Tabelle 8: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **17** und **18**.

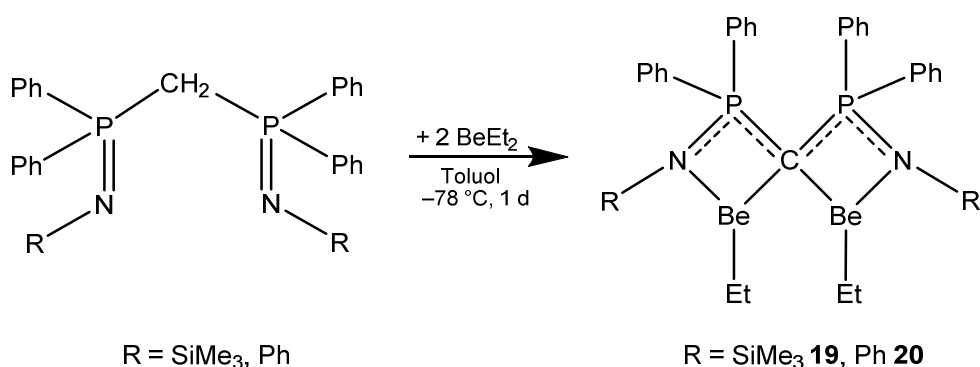
	17	18		17	18
	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]	
M-N	1.9641(16), 1.9782(16)	1.667(2), 1.667(2)	P-C _b -P	134.63(12)	129.53(8)
M-C _{Et}	1.980(2)	1.753(2)	N-M-N	107.24(6)	117.35(12)
N-P	1.6226(16), 1.6220(16)	1.6373(12), 1.6373(11)	P-N-M	124.27(9), 124.51(9)	124.16(10), 124.52(9)
P-C _b	1.696(2), 1.698(2)	1.6954(14), 1.6874(14)	N-P-C _b	111.18(9), 112.04(9)	109.26(6), 110.63(7)

M = Zn **17**, Be **18**; Et = Ethyl; b = backbone

Die B-N- und Be-C_{Et}-Bindungslängen sind erwartungsgemäß kürzer als die entsprechenden Bindungslängen des Zinkkomplexes und stimmen gut mit den in der Literatur bekannten Beryllium- β -Diketiminatkomplexen überein

(1.63-1.70 Å).^[95] Bei den N-P- und P-C_b-Bindungslängen des Ligandengerüsts sowie den N-P- und P-C_b-Bindungswinkeln ist kein großer Unterschied zwischen **17** und **18** feststellbar. Lediglich der N-M-N-Winkel ist bei dem Zinkkomplex um rund 10° kleiner. Ein zu **17** und **18** analoger Komplex des Magnesiums ist nicht bekannt. In der Literatur gibt es jedoch sieben ähnliche Magnesiumbisimino-phosphorankomplexe.^[109,110,114]

Zwei Äquivalente Lithium-^[115] oder Aluminiumalkyle^[116] reagieren bei erhöhter Temperatur unter doppelter Deprotonierung des *backbone* Kohlenstoffatoms im Liganden zu Methandiidkomplexen. Deshalb wurden Umsetzungen der Bisiminophosphoranmethanliganden mit der doppelten Menge ZnEt₂ durchgeführt, wobei jedoch lediglich die Komplexe **15-17** erhalten wurden. Dagegen liefen die Reaktionen von zwei Äquivalenten BeEt₂ mit (H₂C)(PPh₂NR)₂ (R = SiMe₃, Ph) in Toluol bei -78 °C unter zweifacher Ethaneliminierung ab. Als Reaktionsprodukt wurde [C(PPh₂NR)₂](BeEt)₂ (R = SiMe₃ **19**, Ph **20**) isoliert (Schema 3.16).^[112]



Schema 3.16: Darstellung von [C(PPh₂NR)₂](BeEt)₂ (R = SiMe₃ **19**, Ph **20**).

Beide Verbindungen sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Reaktionsprodukten der einfachen Ethaneliminierung bei 20 °C auch in Lösung stabil. Weitere Versuche (H₂C)(PPh₂NDipp)₂ durch die Reaktion mit zwei oder auch drei Äquivalenten BeEt₂ doppelt zu deprotonieren, führten hingegen nur zu [HC(PPh₂NDipp)₂]BeEt **18**.

Von **19** und **20** wurden NMR-Untersuchungen bei 25 °C in C₆D₆ durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale, für die an dem Berylliumatom gebundene Ethylgruppe bei 0.55-0.74 ppm (dquart, 4 H, BeCH₂CH₃) und 1.67 ppm (t, 6 H, BeCH₂CH₃) (**19**) zu finden. Für **20** finden sie sich bei 0.81-0.84 ppm (dquart, 4 H,

BeCH₂CH₃) und 1.70 ppm (t, 6 H, BeCH₂CH₃). Aufgrund der doppelten Deprotonierung des Liganden ist im Gegensatz zu **15-18** kein Signal für ein PHCP-Proton zu finden. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind ebenfalls die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen zu detektieren (4.2 (BeCH₂CH₃), 12.2 (BeCH₂CH₃) **19**; 3.7 (BeCH₂CH₃), 12.0 ppm (BeCH₂CH₃) **20**). Interessanterweise konnte jedoch im Gegensatz zu Komplex **18** kein Signal für das quartäre PCP-Kohlenstoffatom gemessen werden. Ähnliche Beobachtungen wurden für Lithiumbisimino-phosphoranmethandiidkomplexe in der Literatur berichtet.^[115] Zurückzuführen ist dies zum einen auf die schlechte Quermagnetisierung, die auftritt wenn sich in der näheren Umgebung keine Protonen befinden und zum anderen können Signalverbreiterungen aufgrund des Quadrupoleffekts (⁹Be: I = 3/2; ⁷Li: I = 3/2) die Detektion erschweren.^[117]

Von den Verbindungen wurden farblose Kristalle aus einer Toluollösung bei 20 °C innerhalb von 24 h isoliert. **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Abb. 3.19).

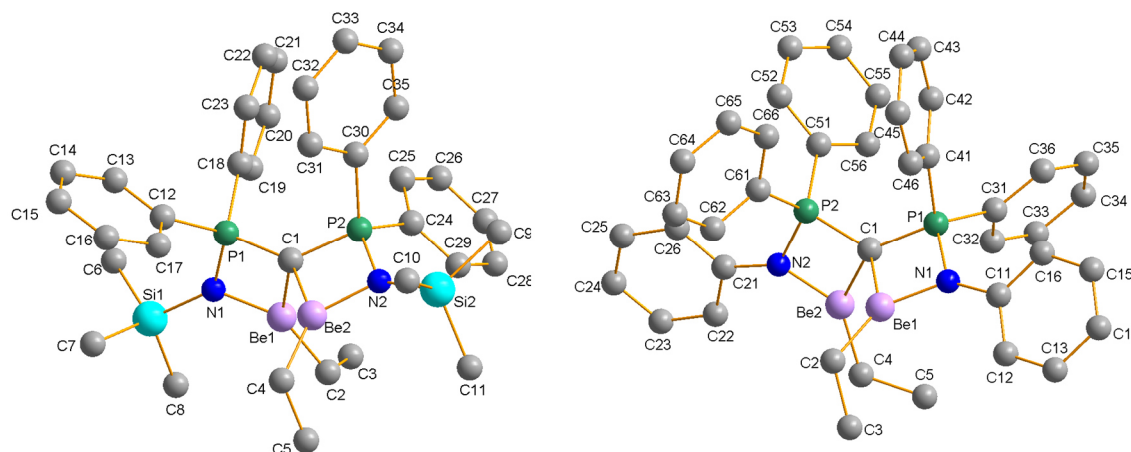


Abb. 3.19: Kristallstrukturen von [C(PPh₂NSiMe₃)₂](BeEt)₂ **19** (links) und [C(PPh₂NPh)₂](BeEt)₂ **20** (rechts). Das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit von **19** ist, genauso wie die Wasserstoffatome, zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Berylliumatome sind von einem Stickstoffatom sowie dem *backbone* Kohlenstoffatom chelatisierend koordiniert, woraus zwei BeNPC-Vierringe resultieren. Zusätzlich koordiniert das Kohlenstoffatom der Ethylgruppe an das Metallatom. Durch die doppelte Deprotonierung des *backbone* Kohlenstoffatoms im Ligandengerüst und die Ausbildung einer Bindung zu beiden Berylliumatomen,

resultiert die in der Kristallstruktur zu beobachtende W-Verzerrung. Diese W-Form ist auch von Aluminiumbisiminophosphoran^[116] oder Lanthanbisiminophosphoranmethandiidkomplexen bekannt.^[118] Bei Bisdiphenyliminophosphoranmethandiiden sind ebenfalls Zink-^[113] oder Lithiumkomplexe^[119] bekannt, bei denen das Ligandengerüsts in U-Form vorliegt (Abb. 3.20).

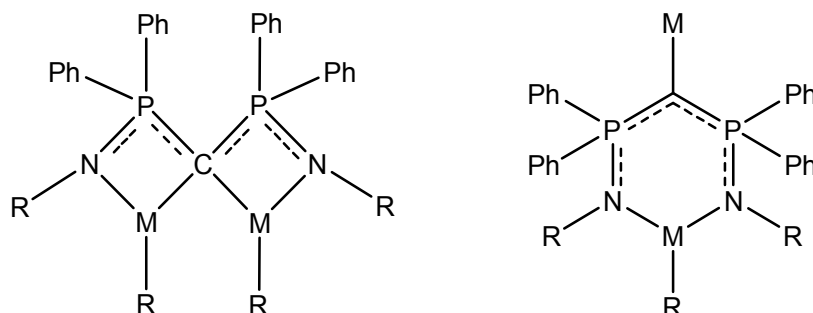


Abb. 3.20: Mögliche Bindungsmodi (W-Form links; U-Form rechts) des dianionischen Bisdiphenyliminophosphoranmethandiids.

Tabelle 9 zeigt die Bindungslängen und Bindungswinkel von **19** und **20** im Vergleich.

Tabelle 9: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **19** und **20**.

	19	20		19	20
	Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]	
Be-N	1.667(4), 1.667(4), 1.667(4), 1.671(4)	1.649(3), 1.646(3)	P-C _b -P	134.29(16), 133.54(17)	128.87(11)
Be-C _{Et}	1.708(5), 1.739(5), 1.720(5), 1.727(5)	1.721(3), 1.729(3)	P-C _b -Be	139.27(19), 81.97(16), 80.20(16), 123.41(18), 141.9(2), 80.79(16), 123.99(19)	141.52(14), 83.78(12), 82.72(12), 128.86(14)
Be-C _b	1.827(5), 1.828(4), 1.817(5), 1.842(5)	1.841(3), 1.827(3)	N-Be-C _b	91.9(2), 91.2(2), 91.1(2), 90.9(2)	89.69(15), 89.73(15)
Be...Be	2.688(6), 2.563(6)	2.618(4)	Be-C _b -Be	94.7(2), 88.9(2)	91.11(14)
N-P	1.613(2), 1.626(2), 1.621(2), 1.611(2)	1.6352(16), 1.6418(16)	P-N-Be	88.22(17), 89.77(17), 88.97(17), 90.06(17)	91.43(12), 92.10(12)
P-C _b	1.715(3), 1.714(3), 1.709(3), 1.717(3)	1.7143(19), 1.716(2)	N-P-C _b	98.15(13), 96.80(12), 97.68(13), 96.65(12)	94.72(9), 93.84(9)

Et = Ethyl; b = backbone

Die Bindungslängen und Bindungswinkel von **19** und **20** sind sehr ähnlich. Die N-P- (\emptyset 1.617 Å **19**; 1.638 Å **20**) und P-C-Bindungslängen (\emptyset 1.717 Å **19**; 1.715 Å **20**) sprechen für eine Delokalisation der π -Elektronen und sind mit denen in **18** (\emptyset N-P 1.637 Å; P-C 1.69- Å) vergleichbar. Die Stickstoffatome sind sp^2 -hybridisiert, da die Summen aller Bindungswinkel annähernd 360° beträgt. Die trigonal-planare Koordination ist Voraussetzung für eine effektive Delokalisation der π -Elektronen. Die Be-C_{Et}-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 1.724(5) Å (**19**) bzw. 1.725 Å (**20**) kürzer als die Be-C_b-Bindungslängen (\emptyset 1.829 Å **19**; 1.834 Å **20**) und gut mit den von dem monometallischen Komplex **18** vergleichbar (Be-C_{Et}: 1.753 Å).^[112]

In der Literatur sind weitere zweifach deprotonierte Bisiminophosphoranmethandiidkomplexe bekannt. Bei der Reaktion von $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ (M = Zr, Hf) mit $(H_2C)(PPh_2NSiMe_3)_2$ wurden „pincer“-Carbene des Typs $[MCl_2\{C(Ph_2PNSiMe_3)_2-k^3C,N,N'\}]$ (M = Zr, Hf) erhalten, in denen das Ligandengerüst wie in **18** und **19** W-verzerrt vorliegt. Die Carbene von *Cavell et al.* konnten erfolgreich mit Metallen der Gruppe 4, Lanthanoiden sowie Chrom umgesetzt werden.^[120]

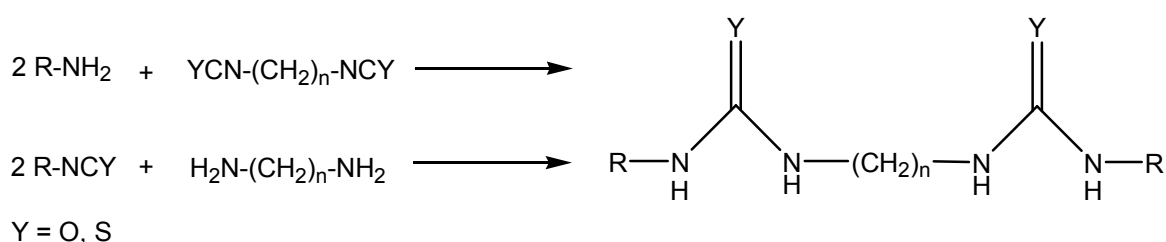
3.1.3.4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden sechs neue Bisiminophosphoranmethandiidkomplexe synthetisiert. Bei der stöchiometrischen Reaktion von $(H_2C)(PPh_2NR)_2$ (R = SiMe₃, Ph, Dipp) mit ZnEt₂ wurden die Komplexe $[HC(PPh_2NR)_2]ZnR$ (R = SiMe₃ **15**, Ph **16**, Dipp **17**) erhalten. Außerdem reagierten bei -78°C äquimolare Mengen $(H_2C)(PPh_2NDipp)_2$ und BeEt₂ unter Ethaneliminierung zu $[HC(PPh_2NDipp)_2]BeEt$ **18**. Besonders hervorzuheben ist die Reaktion mit zwei Äquivalenten BeEt₂, wobei durch zweifache Deprotonierung $[C(PPh_2NR)_2](BeEt)_2$ (R = SiMe₃ **19**, Ph **20**) erhalten wurde.

3.2. Reaktivitätsstudien multidentater (CH₂)_n-verbrückter Ligandensysteme

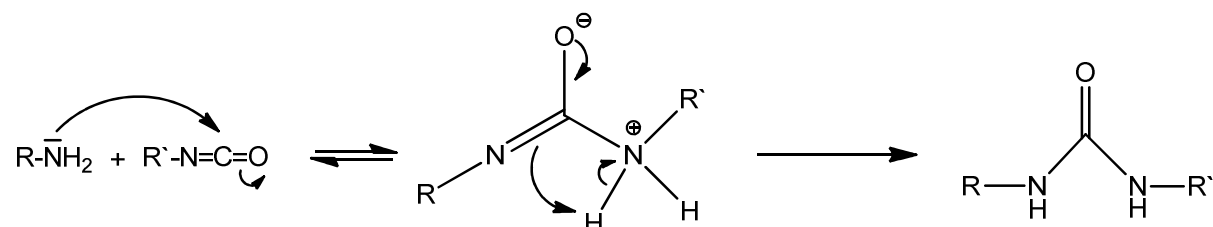
3.2.1. α,ω -Bisharnstoffe

α,ω -Bisharnstoffe können entweder durch die Reaktion von Bisisocyanaten mit zwei Äquivalenten Amin oder aus zwei Äquivalenten Isocyanat durch Zugabe von Diaminen hergestellt werden. Die Darstellung von α,ω -Bisthioharnstoffen erfolgt analog ausgehend von Isothiocyanaten.^[48] In Schema 3.17 sind die verschiedenen Syntheserouten dargestellt.



Schema 3.17: Darstellung eines α,ω -Bisharnstoffs ausgehend von (Di)aminen oder Iso(thio)cyanaten (R = Alkyl, Aryl).^[48]

Der detailliertere Mechanismus, der zum Harnstoff führt, wird in Schema 3.17 näher betrachtet. Auf die Darstellung des α,ω -Bisharnstoffs wird verzichtet, da der Mechanismus analog erfolgt. Es wird dort lediglich von bifunktionellen Aminen bzw. Iso(thio)cyanaten ausgegangen.^[121]



Schema 3.17: Mechanismus zur Darstellung eines Harnstoffes (R, R' = Alkyl, Aryl).^[121]

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms im Amin greift das elektrophile, positiv polarisierte Kohlenstoffatom des Isocyanats an. Daraufhin bildet sich eine mit den Edukten im Gleichgewicht stehende zwitterionische Zwischenstufe aus, die unter Wanderung des Protons den Harnstoff bildet.

In dieser Arbeit wurden fünf verschiedene α,ω -Bisharnstoffe (RNHCONH)₂(CH₂)_n (R = Et, *t*-Bu, Ph ; n = 3, 4) (Abb. 3.21) nach der Vorschrift von *Sita et al.*^[47] in sehr

guten Ausbeuten synthetisiert. **I**^[122], **IV**^[47] und **V**^[123] waren bereits in der Literatur bekannt, wurden jedoch teilweise nach anderen Vorschriften synthetisiert.

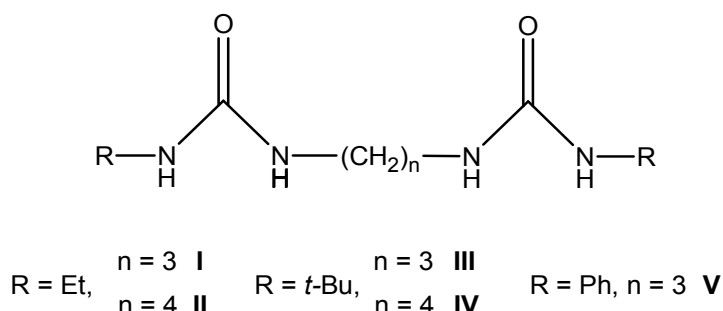


Abb. 3.21: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten α,ω -Bisharnstoffe.

3.2.2. Zinkbisharnstoffkomplexe

3.2.2.1. Einleitung

Die Umsetzung von Harnstoffen mit Organometallverbindungen zu entsprechenden Harnstoffkomplexen wurde bisher kaum untersucht. Nur wenige Beispiele sind in der Literatur bekannt, bei denen erfolgreich die Synthese von Harnstoffkomplexen durchgeführt wurde. *Assuncao et al.* setzten dazu das flüssige Edukt Tetramethylharnstoff (TMU) mit verschiedenen Metallhalogeniden um und erhielt $[\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2]$ und $[\text{M}(\text{TMU})\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Alle Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse charakterisiert. In den Komplexen ist das Metall über das Sauerstoffatom gebunden, da IR-Untersuchungen zeigten, dass die CO-Streckschwingung zu einer niedrigeren Frequenz im Vergleich zum Edukt verschoben ist.^[124] Ein weiteres Beispiel ist die Umsetzung von Tetramethylharnstoff mit AlCl_3 zu einem AlCl_3 -Tetramethylharnstoffaddukt.^[125]

Esteban et al. synthetisierten über einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus tripodale Ligandensysteme mit einer Harnstoffgruppe. Bei der Umsetzung mit Metallsalzen wurde über die Kristallstruktur nachgewiesen, dass die Harnstoffgruppe über das Stickstoffatom das $\text{Cu}(\text{II})$ -Ion bindet (Abb. 3.22).^[126]

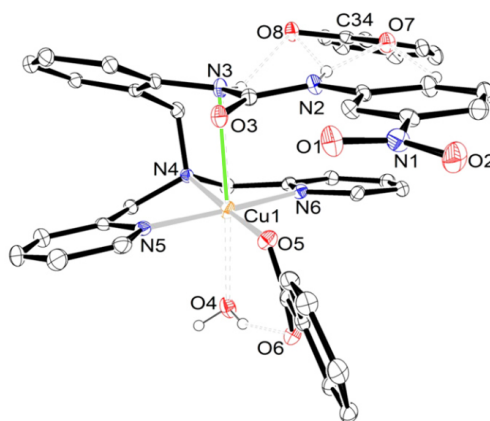


Abb. 3.22: Kristallstruktur eines Kupferharnstoffkomplexes. Die Wasserstoffatome des Komplexes sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Die Cu1-N3-Wechselwirkung ist durch den grünen Strich hervorgehoben.^[126]

In der Literatur sind keine Reaktionen von Harnstoffen oder von α,ω -Bisharnstoffen mit Metallalkylen bekannt. Ein Problem bei den Synthesen stellt die schlechte Löslichkeit der Harnstoffe in organischen Lösungsmitteln dar. Eine vollständige Lösung wird nur in Alkoholen oder Wasser erhalten. Allerdings scheiden diese beiden Lösungsmittel, aufgrund ihrer Reaktivität gegenüber Metallalkylen, aus. In der vorliegenden Dissertation ist es nun erstmalig gelungen einen α,ω -Bisharnstoff mit einem Metallalkyl erfolgreich umzusetzen.

3.2.2.2. Trinukleare Zinkbisharnstoffkomplexe

Ausgehend von **IV** wurden Komplexe des Typs $[(1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4)_2(\text{ZnR})_2]\text{Zn}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **21**, Et **22**, $n\text{-Pr}$ **23**) synthetisiert. Dazu wurde $1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4$ mit 1.6 Äquivalenten ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol umgesetzt. Alle Komplexe wurden in sehr guten Ausbeuten als weiße Feststoffe isoliert. **21** weist eine schlechte Löslichkeit auf und liegt in Toluol als Suspension vor, wohingegen **22-23** vollständig in Toluol löslich sind. Von **21** wurden Kristalle nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Fluorbenzol/ Et_2O -Lösung und von **22-23** nach Lagerung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ aus Toluol/ Et_2O -Lösung erhalten.

21 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P\ 2_1/n$ zu einem Komplex mit C_2 -Symmetrie, der aus drei Zinkatomen und zwei α,ω -Bisharnstoffen aufgebaut ist (Abb. 3.23).

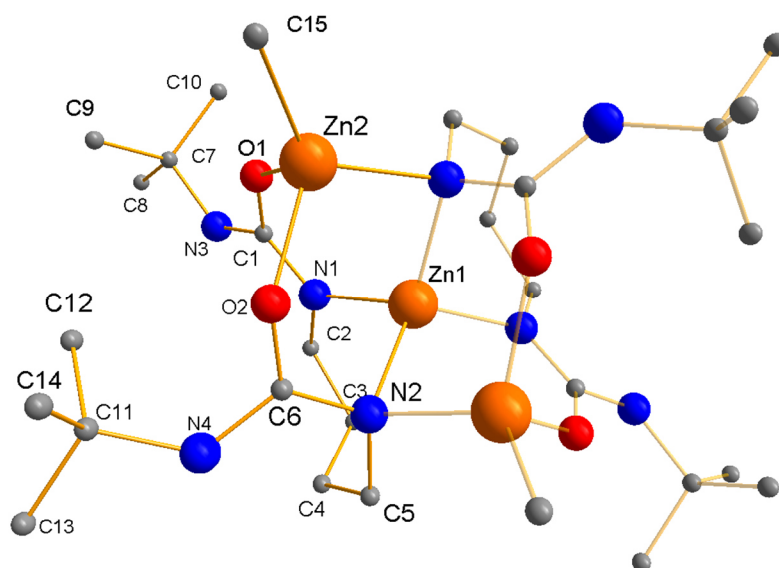


Abb. 3.23: Kristallstruktur von $[(1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4)_2(\text{ZnMe})_2]\text{Zn}$ **21**. Die Kohlenstoffatome sind verkleinert und die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Der Molekülteil mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen resultiert aus der Symmetrieoperation $-x+3/2, y, -z+1/2$.

Das Zn1-Atom bildet dabei das Zentralatom, welches von vier Stickstoffatomen tetraedisch koordiniert wird. Der Tetraeder wird jeweils durch zwei der inneren Stickstoffatome (N1, N2) der Bisharnstoffeinheit gebildet. Der C₄-Spacer der Bisharnstoffeinheit (C2-C5) ist "abgeknickt". Das Zn2-Atom wird ebenfalls tetraedisch von zwei Sauerstoffatomen, dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe und einem Stickstoffatom koordiniert. Die vier *t*-Butylgruppen der Bisharnstoffeinheit zeigen nach außen.

Die Kristallqualität von **22** reichte nicht aus, um die Bindungslängen zu diskutieren. Allerdings konnte die Konnektivität, die exakt der von **21** entspricht, eindeutig bestimmt werden. Von **23** konnten wiederum Kristalle von guter Qualität gemessen werden. **23** kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei die an Zn3 gebundene *n*-Propylgruppe fehlgeordnet ist.

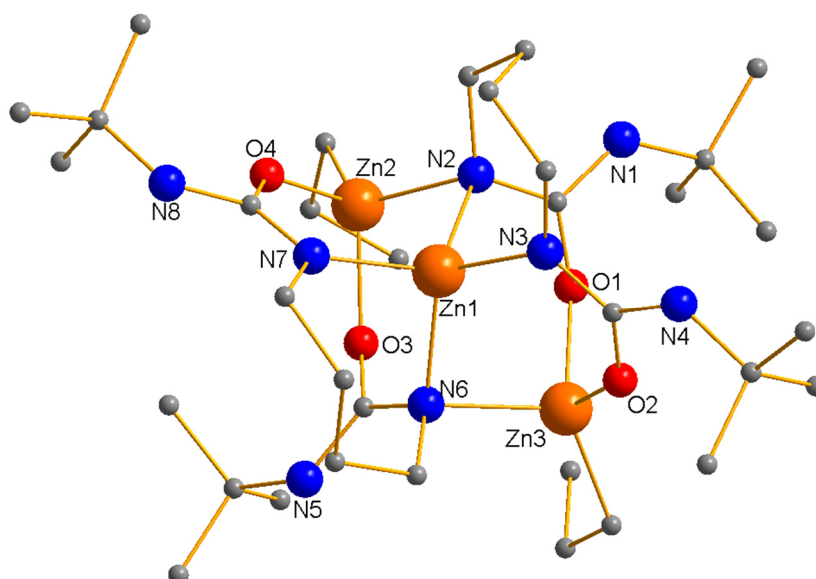


Abb. 3.24: Kristallstruktur von $[(1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4)_2(\text{Znn-Pr})_2]\text{Zn } 23$. Die Kohlenstoffatome sind verkleinert und die Wasserstoffatome zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Fehlordnung der Propylgruppe an Zn3 ist ebenfalls nicht dargestellt.

Alle drei erhaltenen Zinkbisharnstoffkomplexe zeigen dieselbe Konnektivität. In Tabelle 10 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel von **21** und **23** vergleichend dargestellt.

Tabelle 10: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **21** und **23**.

	21	23
	Bindungslängen [Å]	
Zn-N	1.9741(1), 2.0592(19)	1.9779(12), 1.9810(13), 2.0612(12), 2.0715(12)
Zn-O	2.0154(16), 2.0259(15)	2.0086(11), 2.0117(11)
Zn-C _{Alkyl}	1.964(3)	1.93(2), 2.007(8)
N-C _{Harnstoff}	1.325(3), 1.364(3), 1.370(3), 1.353(3)	1.346(2), 1.3679(19), 1.3209(19), 1.3715(19), 1.349(2), 1.3682(19), 1.3241(19)
N-C _{Spacer}	1.464(3), 1.484(3)	1.4804(19), 1.4829(18), 1.4638(19), 1.472(2), 1.4782(19), 1.4808(19)
	Bindungswinkel [°]	
N-Zn-N	97.25(8), 123.53(12), 119.99(11), 110.29(8),	97.88(5), 97.18(5), 119.35(5), 113.71(5), 114.47(5), 115.45(5)
O-Zn-O	98.94(6)	103.00(4), 102.16(5)
C _{Alky} -Zn-O	119.97(10), 111.08(12)	118.42(6), 111.98(6)
N-Zn-O	93.75(7), 105.02(6)	100.09(4), 94.69(5), 94.86(5), 99.07(5)
C _{Alky} -Zn-N	124.16(13)	129.8(4), 118.1(2)

Die Bindungswinkel und Bindungslängen von **21** und **23** unterscheiden sich kaum und sind sehr gut miteinander vergleichbar. Lediglich der O-Zn-O-Winkel in **23** ist um ca. 5° größer als in **21**. Da die in dieser Arbeit synthetisierten Zinkbisharnstoffkomplexe in der Literatur beispiellos sind, lassen sie sich nur mit anderen Zinkstickstoffkomplexen vergleichen. *Schulz et al.* konnten die Bildung verschiedener mehrkerniger Zinkkomplexe beobachten, indem sie ZnMe_2 mit $(\text{RN})_2\text{C}$ zu $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}]_4\}$ ($\text{R} = \text{Cy}^{[127]}, i\text{-Pr}^{[128]}$) umsetzten (Abb. 3.25 **A**). Die Zinkatome sind an drei Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe koordiniert. Die Zn-N-Bindungslängen liegen für die Cyclohexylspezies durchschnittlich bei $2.155 \text{ \AA}^{[127]}$ und für die Isopropylverbindung bei $2.151 \text{ \AA}^{[128]}$. Somit sind die Bindungslängen im Vergleich zu **21** und **23** leicht verlängert.

Coles et al. konnten mit $\text{Zn}_3(\text{Htbo})_4\text{Me}_2$ einen weiteren dreikernigen Zn-N-Komplex synthetisieren (Abb. 3.25 **B**). Die Zn-N-Bindungslängen stimmen in diesem Komplex sehr gut mit denen von **21** und **23** überein (Zn1-N1 $1.963(6)$, Zn1-N4 $1.956(6)$, Zn1-N7 $2.027(6)$, Zn1-N10 $2.056(7)$, Zn2-N2 $2.006(6)$, Zn2-N7 $2.204(6)$, Zn2-N11 $2.019(6)$, Zn3-N5 $2.025(8)$, Zn3-N8 $2.009(7)$, Zn3-N10 $2.193(6)$, Zn2-C21 $1.972(8)$, Zn3-C22 $1.969(10) \text{ \AA}$).^[129] Ein weiterer trinuklearer Zinkkomplex mit der Summenformel $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}_3$ (Abb. 3.25 **C**) wurde durch die Reaktion von $o\text{-C}_6\text{H}_4(2\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{NH})(\text{CH}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe-2})$ mit ZnEt_2 erhalten. Die äußeren Zinkatome sind von zwei Stickstoffatomen und zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Zusätzlich dazu ist die Zn-Et-Bindung noch vorhanden. Das mittlere Zinkatom ist von vier Stickstoffatomen koordiniert. Die Zn-N-Bindungslängen stimmen ebenfalls sehr gut mit denen von **21** und **23** überein (Zn1-N1 $2.009(5)$, Zn1-N2 $2.040(5)$, Zn2-N1 $2.118(5)$, Zn2-N2 $2.130(6)$, Zn2-C24 $1.980(8) \text{ \AA}$), während die Zn-O-Bindungslängen in diesem Komplex deutlich verlängert sind (Zn2-O1 $2.387(5)$, Zn2-O2 $2.441(5)$).^[130]

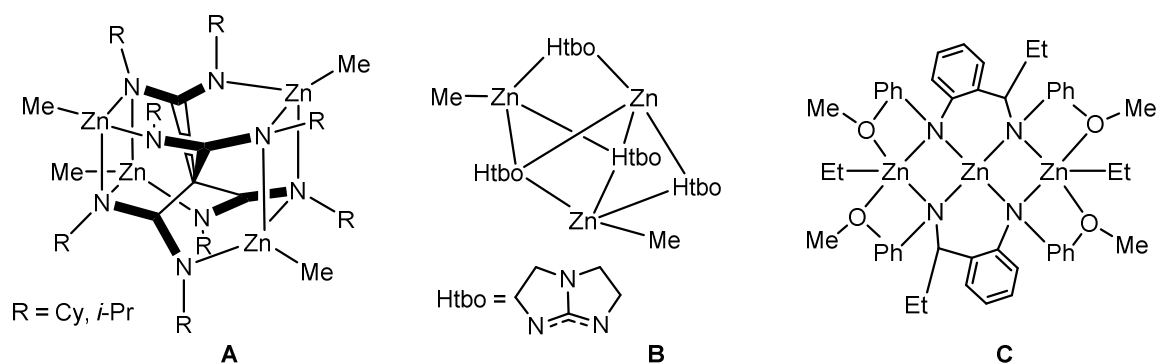


Abb. 3.25: Mehrkernige Zinkkomplexe: $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}]_4\}$ ($\text{R} = \text{Cy}^{[127]}, i\text{-Pr}^{[128]}$) **A**, $\text{Zn}_3(\text{Htbo})_4\text{Me}_2$ ^[129] **B** und $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}_3$ ^[130] **C**.

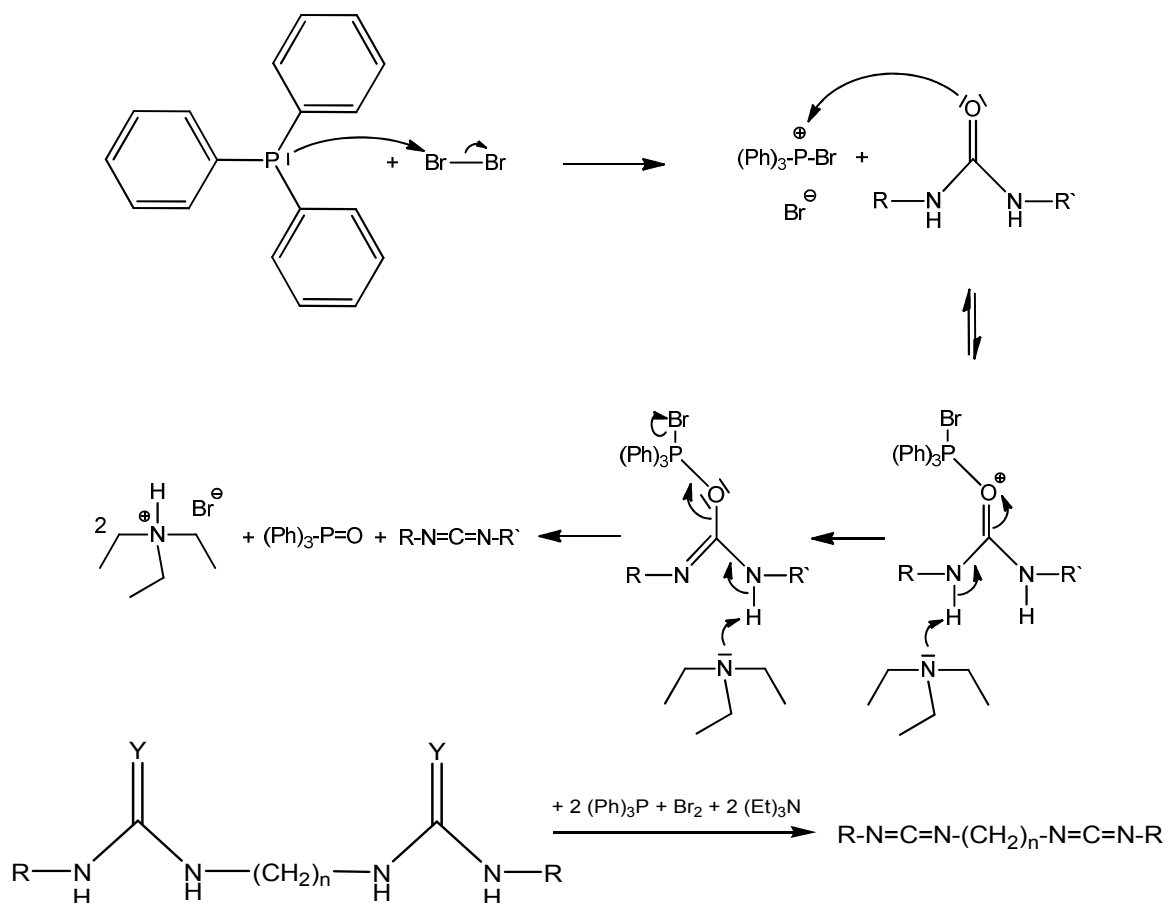
Weitere Umsetzungen von ZnMe_2 mit **I** und **II** zeigten erstaunlicherweise auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion. Die Reaktion von **III** mit ZnMe_2 konnte allerdings bei 105 °C in Toluol erfolgreich unter Methaneliminierung durchgeführt werden. Die ^1H -NMR-Daten zeigen die erwarteten Signale, die auch für die bereits vorgestellten Komplexe **21-23** zu sehen sind. Allerdings konnte aufgrund der enorm schlechten Löslichkeit in CDCl_3 und in THF keine weitere NMR spektroskopische Charakterisierung erfolgen.

3.2.2.3. Zusammenfassung

Es wurden fünf verschiedene α,ω -Bisharnstoffe $(\text{RNHCONH})_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$; $n = 3, 4$) nach einer Vorschrift von *Sita et al.*^[47] in sehr guten Ausbeuten dargestellt. $(\text{Et}(\text{NH})_2)_2(\text{CO})_2(\text{CH}_2)_4$ **II** und $(t\text{-Bu}(\text{NH})_2)_2(\text{CO})_2(\text{CH}_2)_3$ **III** wurden in der Literatur zuvor noch nicht beschrieben. Ausgehend von $(t\text{-Bu}(\text{NH})_2)_2(\text{CO})_2(\text{CH}_2)_4$, welches mit ZnR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}$) umgesetzt wurde, konnten drei Zinkbisharnstoffkomplexe $[(1,4\text{-}(t\text{-BuNHCONH})_2\text{-(CH}_2)_4)_2(\text{ZnR})_2]\text{Zn}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **21**, Et **22**, $n\text{-Pr}$ **23**) unter Alkanabspaltung synthetisiert werden.

3.2.3. α,ω -Biscarbodiimide

Biscarbodiimide sind über die Dehydratisierung von α,ω -Bisharnstoffen oder α,ω -Bisthioharnstoffen zugänglich. Als Dehydratisierungsreagenzien sind Metalloxide, Phosgen, Natriumhypochlorid oder Phosphorhalogenide einsetzbar. In dem nächsten Syntheseschritt erfolgt die Dehydratisierung des Harnstoffes. Der detaillierte Mechanismus ist in Schema 3.18 dargestellt.^[121]



Y = O, S

Schema 3.18: Mechanismus zur Dehydratisierung des Harnstoffes zur Darstellung eines Carbodiimids (R, R' = Alkyl, Aryl).^[121]

Zunächst wird aus Brom und Triphenylphosphan das Dibromtriphenylphosphan gebildet, an das anschließend der Harnstoff über ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms bindet. Im nächsten Schritt werden zwei Äquivalente Triethylamin zugegeben, welche den Harnstoff deprotonieren. Es bildet sich das Carbodiimid aus, wobei als Nebenprodukte Triphenylphosphanoxid und Triethylammoniumbromid auftreten.^[121]

In dieser Arbeit wurden fünf verschiedene α,ω -Biscarbodiimide (Abb. 3.26) nach einer modifizierten Vorschrift von *Sita et al.*^[47] in moderaten Ausbeuten synthetisiert. Dabei waren die Verbindungen **26**^[50] und **27**^[47] bereits in der Literatur bekannt, wobei **26** auf einem anderen Syntheseweg hergestellt wurde. **28** wurde in einem japanischen Patent beschrieben.^[45] Allerdings waren weder Ausbeuten noch Synthesewege nachvollziehbar, da das Patent nur in japanischer Sprache zugänglich war.

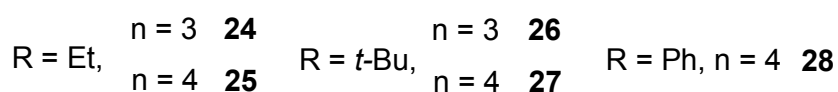
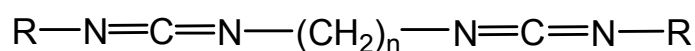


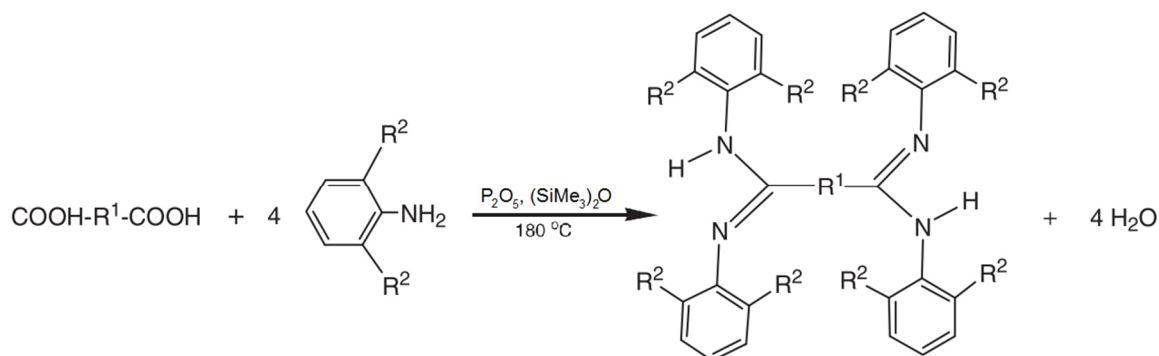
Abb. 3.26: Übersicht über die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten α,ω -Biscarbodiimide.

Die Produkte **24-28** wurden als leicht orangene, viskose Flüssigkeiten isoliert werden. *Sita et al.* führten zur Aufreinigung des Produktes eine Destillation durch.^[47] Dies erwies sich jedoch nicht als praktikabel, da die α,ω -Biscarbodiimide bei Temperaturen um 90 °C zur Selbstpolymerisation neigen. Deutlich zufriedenstellender war die Auskristallisation der Vereinigungen bei –30 °C, da es sich hauptsächlich um das im Überschuss eingesetzte Triphenylphosphanoxid handelte. Mittels Auskristallisation wurde **28** jedoch nicht analysenrein erhalten.

3.2.4. Aluminiumbisamidinatkomplexe

3.2.4.1. Einleitung

Es gibt eine Reihe an literaturbekannten Bisamidatkomplexen, die in den letzten Jahren synthetisiert wurden. Diese wurden vorzugsweise ausgehend von Bisamidinen synthetisiert (Schema 3.19) und anschließend mit MR_x ($R = \text{Alkyl}$) unter Alkaneliminierung z. B. zu Aluminiumbisamidatkomplexen umgesetzt.^[37,131]



Schema 3.19: Beispiel einer organische Syntheseroute zu einem Bisamidinatligandensystem ($R_1 = \text{Aryl}$, $R_2 = \text{Alkyl}$).^[131]

Eine weitere etablierte Route zur Darstellung von Bisamidatkomplexen führt über die Lithiierung der Bisamidinatliganden. Im nächsten Schritt wird der Ligand mit Metallhalogeniden wie z. B. BCl_3 ^[132] oder YCl_3 ^[133] zur Reaktion gebracht und unter $LiCl$ -Eliminierung wird der Bisamidatkomplex erhalten.

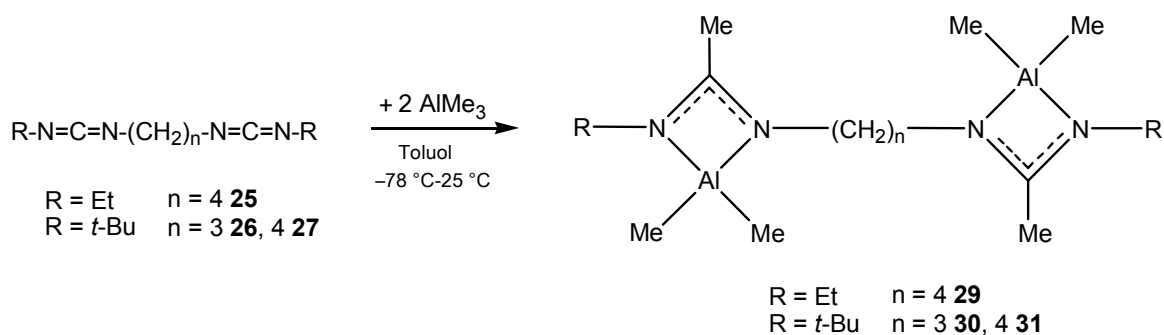
Die Darstellung von Amidinatkomplexen durch Insertionsreaktionen stellt für Carbodiimide^[134] ebenfalls ein etabliertes Synthesekonzept dar, welches jedoch für α,ω -Biscarbodiimide erstaunlicherweise kaum erforscht ist. Lediglich *Sita et al.* bzw. *Babcock et al.* konnten unter Insertion die Verbindungen *meso/rac*- $\{CpTiMe_2[N(t-Bu)C(Me)N]\}_2(CH_2)_n$ ($n = 3, 4$)^[50] und *meso/rac*- $\{CpZrMe_2[N(t-Bu)C(Me)N]\}_2(CH_2)_n$ ($n = 4, 6, 8$)^[47] darstellen. Um einen größeren Einblick in die Insertionschemie ausgehend von α,ω -Biscarbodiimiden zu erhalten, wurden verschiedene Metallalkyle synthetisiert und mit **24-28** zur Reaktion gebracht. Allerdings konnten keine Insertionsreaktionen mit ZnR_2 ($R = \text{Me, Et, (N(SiMe}_3)_2)_2$) oder MR_3 ($M = \text{Ga, In; R = Me, Et, } t\text{-Bu}$) beobachtet werden. Im Gegensatz dazu reagiert $AlMe_3$ mit verschiedenen α,ω -Biscarbodiimiden. Die gebildeten Reaktionsprodukte werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

3.2.4.2. Dinukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe

Für die Reaktionen wurden α,ω -Biscarbodiimide des Typs $(\text{RNCN})_2(\text{CH}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Et}$, $t\text{-Bu}$; $n = 3, 4$) eingesetzt und bei -78°C in Toluol mit zwei Äquivalenten AlMe_3 umgesetzt. Bei der Reaktion von $(\text{EtNCN})_2(\text{CH}_2)_3$ mit zwei Äquivalenten AlMe_3 wurde jedoch nicht der erwartete Aluminiumbisamidinatkomplex $[\text{EtNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_3$ als Hauptprodukt erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt trotz der gewählten Reaktionstemperatur von -78°C eine Vielzahl von Signalen und die Aufarbeitung führte zu keiner definierten Verbindung.

Bei der Umsetzung von $(\text{EtNCN})_2(\text{CH}_2)_4$ mit zwei Äquivalenten AlMe_3 kommt es dagegen unter Insertionsreaktion zur Bildung des gewünschten Aluminiumbisamidinatkomplexes $[\text{EtNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_4$ **29**. Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei -0.76 ppm (12 H) ein Singulett für die AlMe_2 - und bei 1.98 ppm (6 H) ein Singulett für die CMe -Gruppen zu finden. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich die Resonanzen bei -8.2 ppm (AlMe), 12.3 ppm (CMe) und 16.4 ppm (CMe) wieder. Durch spektroskopische Untersuchungen konnte diese Verbindung somit eindeutig nachgewiesen werden.

Die Reaktionen von dem sterisch anspruchsvolleren α,ω -Biscarbodiimids $(t\text{-BuNCN})_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3, 4$) mit AlMe_3 führten in hohen Ausbeuten zu dem erwarteten Komplex $[t\text{-BuNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3$ **30**, **4** **31**). Die ^1H -NMR-Daten zeigen für **30** und **31** ebenfalls Resonanzen für die AlMe_2 - (-0.25 ppm, 12 H) und CMe -Gruppen (1.08 bzw. 1.09 ppm, 6 H). Schema 3.20 zeigt die allgemeine Syntheseroute für die Komplexe **29-31**.^[135]



Schema 3.20: Darstellung von $(\text{EtNCN})_2(\text{CH}_2)_4$ **29** und $[t\text{-BuNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3$ **30**, **4** **31**).

Von Verbindung **30** konnten nach zwei Tagen bei Raumtemperatur Kristalle aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden. **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$.

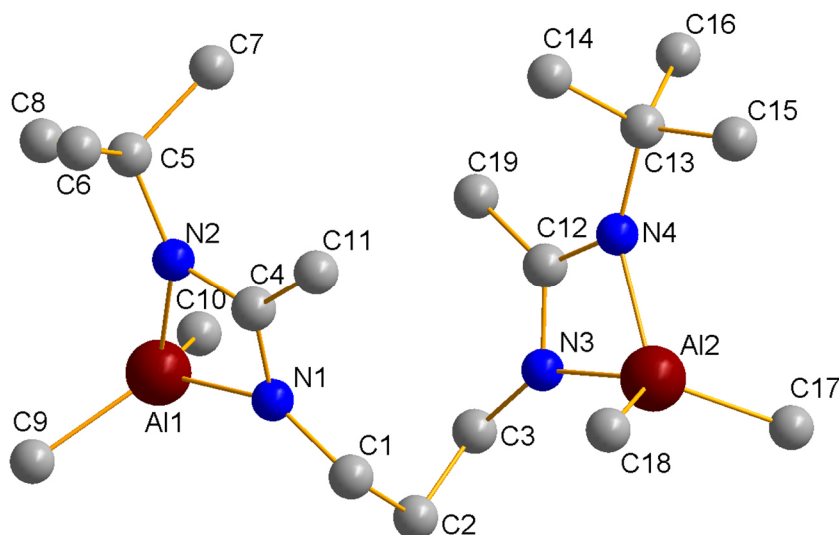


Abb. 3.27: Kristallstruktur von $[t\text{-BuNC(Me)NAlMe}_2]_2\text{C}_3\text{H}_6$ **30**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das Molekül besitzt im Kristall eine gewinkelte Struktur und beide AlMe_2 -Einheiten sind N,N' -chelatisierend von dem Bisamidinatliganden gebunden. Der mittlere Atomabstand der Al-N-Atome liegt bei 1.930 \AA und der der C-N-Atome bei 1.334 \AA und stimmt somit gut mit bereits bekannten Aluminiumbisamidinatkomplexen überein.^[136,137] Die endozyklischen N-C-N- bzw. N-Al-N-Bindungswinkel liegen von **30** bei $109.76(13)^\circ$ und $68.84(6)^\circ$. Die exozyklischen C-Al-C-Bindungswinkel wurden mit $116.03(8)^\circ$ bestimmt.^[135] Auch hier lassen sich die ermittelten Werte gut mit den in der Literatur beschriebenen Verbindungen vergleichen.^[136,137]

Tabelle 11 fasst die Bindungslängen und Bindungswinkel von **30**, $[t\text{-BuC(NAd)}_2]\text{AlMe}_2$ ^[137] und $[\text{PhC(N-Dipp)(N-2,6-Cl}_2\text{Ph)}]\text{AlMe}_2$ ^[136] zur besseren Übersicht zusammen.

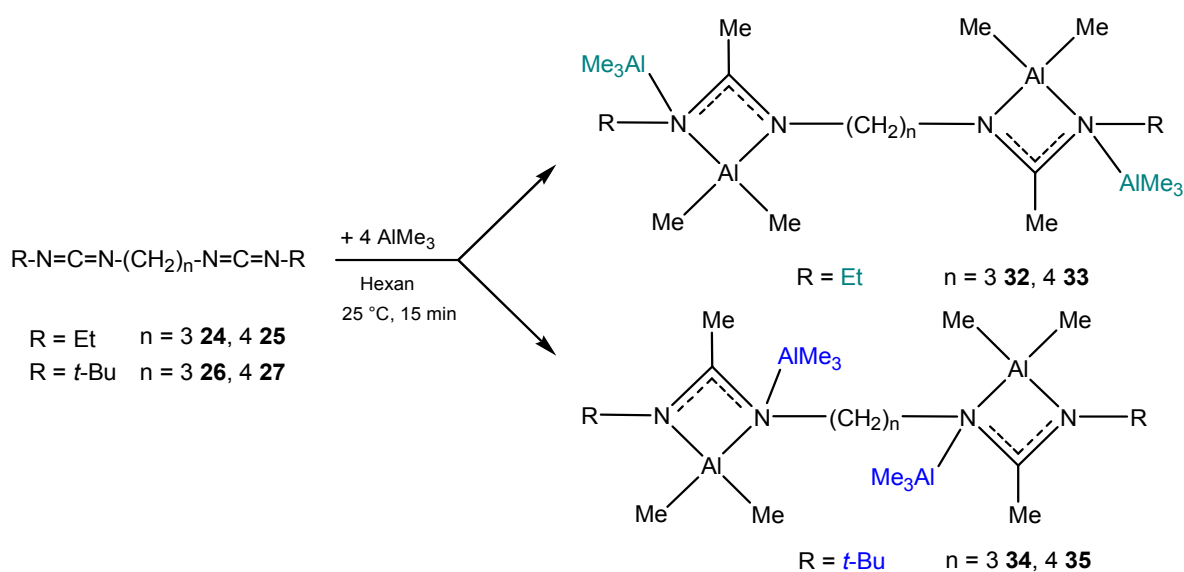
Tabelle 11: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **30**, [t-BuC(NAd)₂]AlMe₂^[137] und [PhC(N-Dipp)(N-2,6-Cl₂Ph)]AlMe₂^[136].

	30	[t-BuC(NAd) ₂]AlMe ₂ ^[137]	[PhC(N-Dipp)(N-2,6-Cl ₂ Ph)]AlMe ₂ ^[136]
	Bindungslängen [Å]		
Al-N	1.9224(12), 1.9345(13), 1.9283(14), 1.9339(13)	1.920(1), 1.916(1)	1.949(4), 1.950(4)
N-C _b	1.334(2), 1.3359(19), 1.331(2), 1.3346(19)	1.353(2), 1.360(2)	1.331(5), 1.356(5)
	Bindungswinkel [°]		
N-Al-N	68.81(6), 68.87(6)	69.02(6)	68.44(15)
N-C-N	109.94(13), 109.58(12)	106.5(1)	109.4(4)
C-Al-C	116.23(8), 115.83(7)	114.2(1)	120.4(3)

b = backbone

3.2.4.3. Tetranukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe

Die Reaktion von (RNCN)₂(CH₂)_n (R = Et, t-Bu, n = 3, 4) mit vier Äquivalenten AlMe₃ wurde bei Raumtemperatur in Hexan durchgeführt. Dabei wurden die eingesetzten α,ω-Biscarbodiimide **24-27** erfolgreich zu den tetranuklearen Aluminiumbisamidinatkomplexen [RN(AlMe₃)C(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)_n (R = Et, t-Bu, n = 3, 4) **32-35** umgesetzt (Schema 3.21). Die zwei zusätzlichen AlMe₃-Moleküle wurden unter Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten gebunden.



Schema 3.21: Reaktionsschema zur Synthese von tetranuklearen Aluminiumbisamidinatkomplexen [RN(AlMe₃)C(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)_n (R = Et, t-Bu, n = 3, 4) **32-34**.

Die Ausbeuten für **33-35** liegen um die 90 %. Bei der Reaktion von $(\text{EtNCN})_2(\text{CH}_2)_3$ mit vier Äquivalenten AlMe_3 hingegen wurde ein Produktgemisch aus **32** und **36** im Verhältnis 35:65 erhalten. Durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelang die Trennung der beiden Spezies. Die bei Raumtemperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **33-35** zeigen im Vergleich zu den Spektren von **29-31** verbreiterte Singulett der AlMe -Gruppen. Um einen näheren Einblick in mögliche Austauschprozesse zu erhalten, wurden für **33-35** temperaturabhängige ^1H -NMR-Messungen in Toluol zwischen -70 und $25\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt (Abb. 3.28-3.30). Für Verbindung **33** zeigt Abb. 3.28 das erhaltene Spektrum.^[135]

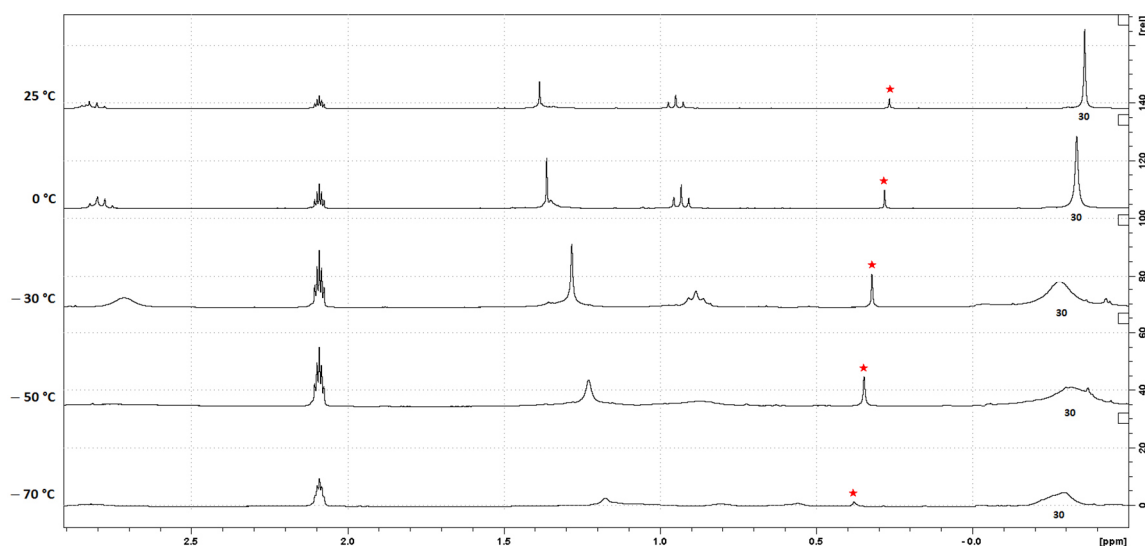


Abb. 3.28: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **33** in Toluol- d_8 . Schliff fett wird durch den Stern markiert.

Bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ liegen die Protonen als sehr breites Singulett vor, das bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ immer schmaler wird. Ab $0\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein recht scharfes Singulett für die AlMe_3 -Gruppen zu erkennen, was auf schnelle Austauschprozesse zwischen den magnetisch nicht äquivalenten AlMe_2 - und AlMe_3 -Protonen hinweist. Diese Austauschprozesse verlaufen auch bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ noch zu schnell ab, um auf der NMR-Zeitskala aufgelöst zu werden.

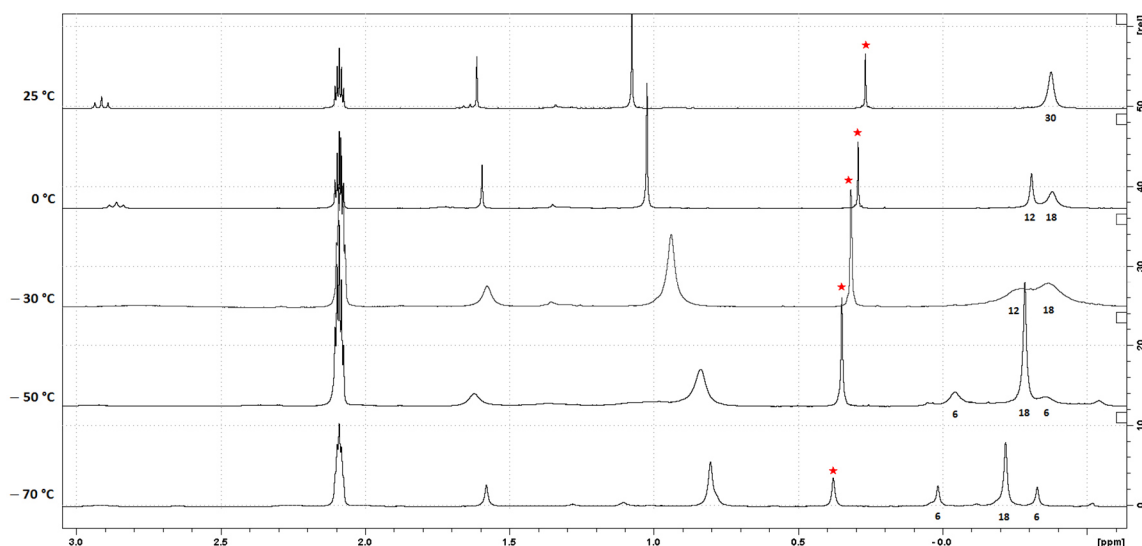


Abb. 3.29 Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **34** in Toluol- d_8 . Schliff fett wird durch den Stern markiert.

Im Gegensatz zu Verbindung **33** zeigt das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum für **34** klar die magnetische Inäquivalenz der Methyl-Protonen bei tiefen Temperaturen. Bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ sind drei Singulets in einen Intensitätsverhältnis von 6:18:6 zu erkennen. Bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ werden die Singulets (6 H) breiter und laufen schließlich bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einen breiten Signal zusammen. Bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ trennen sich die Signale wieder in zwei Singulets. Bei Raumtemperatur ist nur noch ein Singulett mit der Intensität von 30 Protonen zu erkennen.

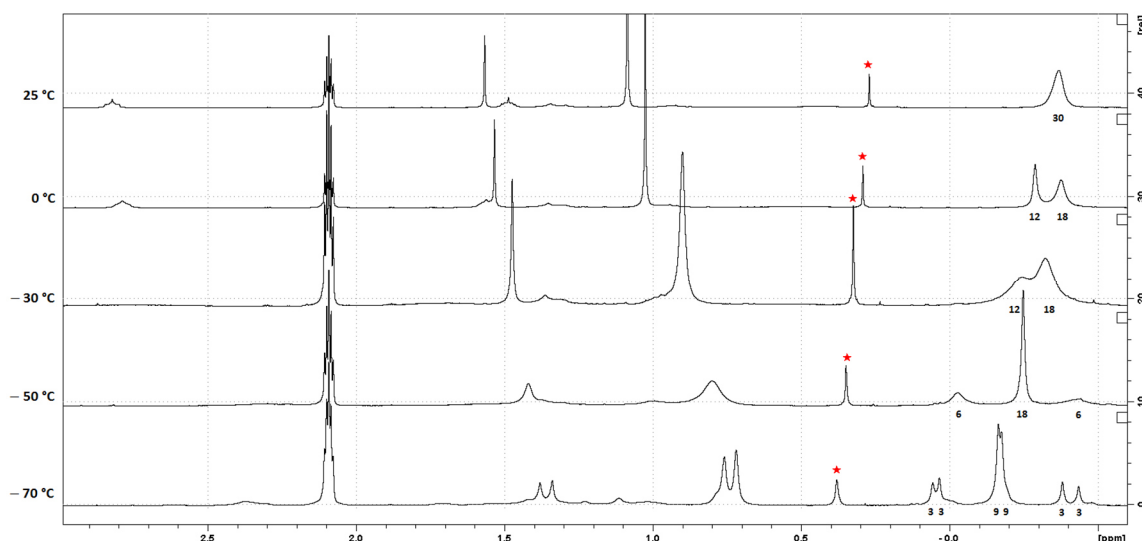


Abb. 3.30: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von **35** in Toluol- d_8 . Schliff fett wird durch den Stern markiert.

Für **35** sind bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ interessanterweise sechs Singulets zu erkennen. Vier davon entsprechen drei Protonen und jeweils zwei weitere Signale neun Protonen. Bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden nur noch drei Singulets gemessen. Ab $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ verhält sich das ^1H -NMR-Spektrum von **35** wie das von Verbindung **34**.

Aus den Studien resultiert, dass die Protonen der AlMe -Gruppen bei den Aluminiumbisamidinatkomplexen mit dem C_3 -Spacer auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent sind. Bei Verbindungen mit einem C_4 -Spacer kann eine Aufspaltung der Protonen der Methylgruppen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.^[135]

Neben den NMR-Daten wurden von den Verbindungen **33-35** für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus einer Hexanlösung erhalten. **33** bzw. **35** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$ mit C_2 -Symmetrie, **34** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Abb. 3.31).

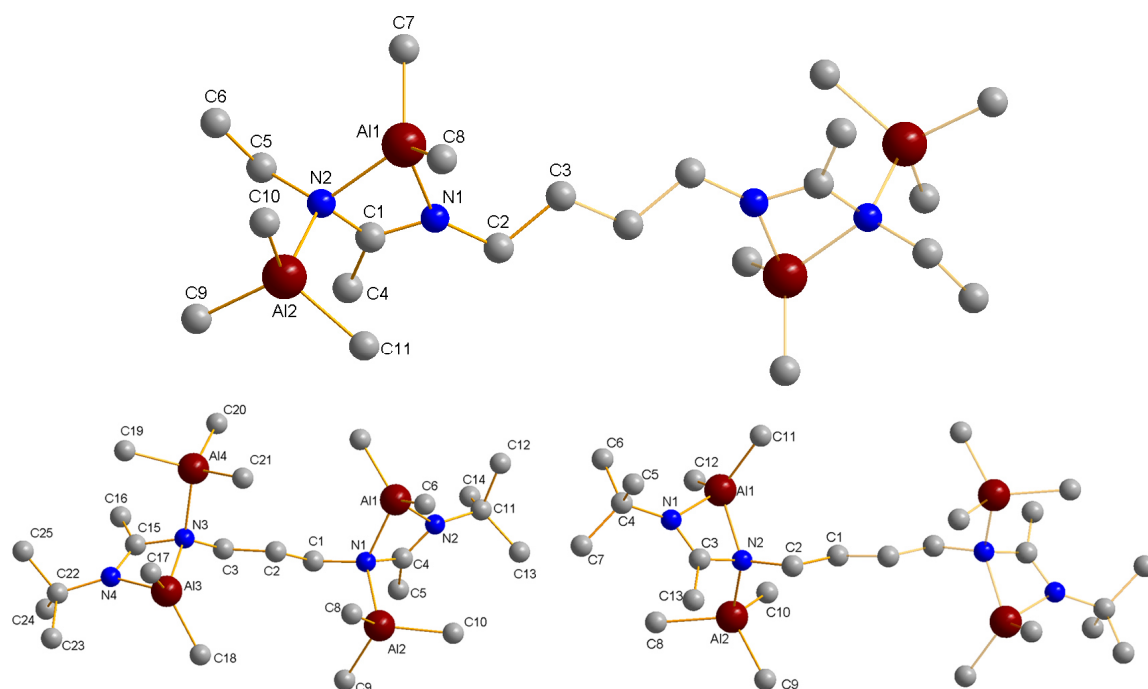


Abb. 3.31: Kristallstrukturen von $[\text{EtN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_4$ **33** (oben), $[\text{t-BuN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_3$ **34** (unten links) und $[\text{t-BuN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_4$ **35** (unten rechts). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Molekülteile mit den schwächer hervorgehobenen Bindungen resultieren aus den Symmetrieeoperationen $1-x, 1-y, 1-z$ (**33**) bzw. $-x, -y, 1-z$ (**35**).

Zusätzlich zu der Insertionsreaktion kommt es mit den im zweifachen Überschuss eingesetzten AlMe_3 -Molekülen zur Ausbildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts. Interessanterweise hat der sterische Anspruch des Liganden in dem Aluminiumbisamidinatkomplex Einfluss auf die Koordination der zusätzlichen AlMe_3 -Gruppe. Bei dem sterisch anspruchsvolleren *t*-Butylliganden kommt es zu der Koordination an das innere Stickstoffatom der Amidinateinheit, wohingegen bei dem Ethylliganden die Koordination an das äußere Stickstoffatom der Amidinateinheit bevorzugt wird.^[135]

Tabelle 12 fasst alle Bindungslängen und Bindungswinkel der Kristallstrukturen von **33-35** zur besseren Übersicht zusammen.

Tabelle 12: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 33-35.

	33	34	35
	Bindungslängen [Å]		
$\text{Al-N}_{\text{Am}}^{\text{[a]}}$	1.9510(11), 2.0077(11)	1.950(2), 1.9889(19), 1.954(2), 1.995(2)	1.9501(11), 1.9961(10)
$\text{N-Al}_{\text{Ad}}^{\text{[b]}}$	2.0567(11)	2.053(2), 2.0655(19)	2.0639(11)
N-C_{Am}	1.2873(16), 1.4619(17)	1.290(3), 1.425(3), 1.431(3), 1.284(3)	1.2839(16), 1.4225(15)
	Bindungswinkel [°] ^[a]		
$\text{N}_{\text{Am}}\text{-C-N}_{\text{Am}}$	110.45(11)	109.94(14)	110.00(11)
$\text{N}_{\text{Am}}\text{-C-C}_{\text{Alkyl}}$	122.95(12), 126.61(12)	120.98(19), 129.0 (2)	120.51(11), 129.49(12)
$\text{N-Al-N}_{\text{Am}}$	68.24(4)	68.65(10)	68.40(4)
$\text{C-Al-C}_{\text{Am}}$	119.34(7)	119.4(6)	119.61(8)

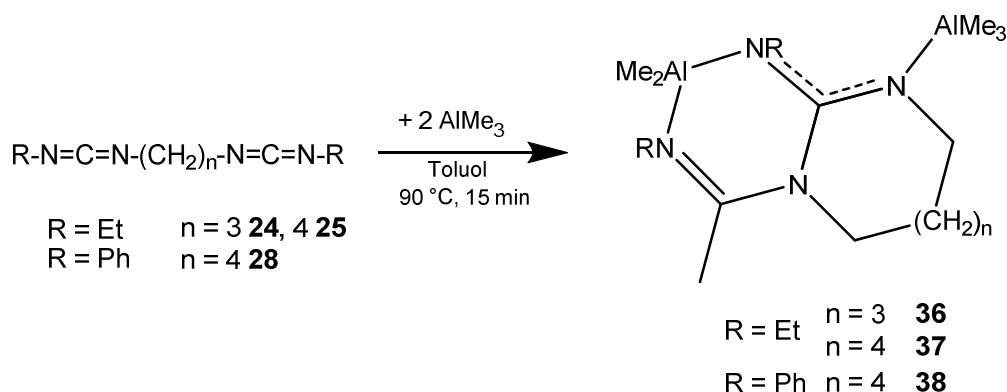
Am = Amidinat; Ad = Addukt; [a] Bindungswinkel wenn möglich gemittelt

Die Kristallstrukturen von **33-35** sind sehr ähnlich aufgebaut und weisen vergleichbare Bindungslängen und Bindungswinkel auf. Das *backbone* Kohlenstoffatom der Amidinateinheiten liegt in den Komplexen immer trigonalplanar (sp^2) vor (Summe der Bindungswinkel: 360.01° **33**; 359.95° **34**; 360.03° **35**). Generell weichen die Mittelwerte der Bindungswinkel der Komplexe kaum voneinander ab. Bei den Bindungslängen ist ähnliches zu beobachten. Die Al-N_{Am} -Abstände des sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms (1.9510(11) Å **33**; 1.952(2) Å **34**; 1.9501(11) Å **35**) sind im Vergleich zu den N-Al_{Ad} -Abständen (sp^3) (1.98(2) Å **33**; 2.026(17) Å **34**; 2.03(2) Å **35**) leicht verkürzt. Die N-C_{Am} -Bindung des dreifach koordinierten Stickstoffatoms hingegen ist, durch die zusätzliche Koordination der

AlMe₃-Gruppe, deutlich kürzer als die des vierfach koordinierten Stickstoffatoms. Dadurch wird der AlN₂C-Vierring verzerrt und es kann keine vollständige Delokalisation der π -Elektronen erreicht werden.^[135] Die kürzeren N-C-Bindungslängen von **33-35** sind gut mit denen aus [M(η^5 -Ind)(NMe₂)_xCl_(3-x)] (M = Ti, Zr; x = 1, 2)^[138] oder mit dem von *Mashima et al.* synthetisierten Dichloro-Platinkomplex^[139] vergleichbar. Die längeren N-C-Bindungslängen hingegen entsprechen Werten, die in {*t*-BuC(Ni-Pr)₂}ZnCl₂^[93] (1.432 Å) oder Ta(N*t*-Bu)(*t*-BuNCMeNR)₂Br^[140] (1.426 Å) gefunden wurden.

3.2.4.4. Zyklische Aluminiumbisamidinatkomplexe

Weitere Reaktionen von AlMe₃ mit (RNCN)₂(CH₂)_n (R = Et, n = 3, 4; R = Ph, n = 4) erfolgten bei 90 °C in Toluol. Als Reaktionsprodukte wurden Komplexe des Typs [RNC(Me)N(CH₂)_nN(AlMe₃)CNR]AlMe₂ (R = Et, n = 3 **36**, **4 37**; R = Ph, n = 4 **38**) erhalten (Schema 3.22).



Schema 3.22: Darstellung von [RNC(Me)N(CH₂)_nN(AlMe₃)CNR]AlMe₂ (R = Et, n = 3 **36**, **4 37**; R = Ph, n = 4 **38**)

Verbindung **36** und **37** wurden mittels heteronuklearer NMR-Untersuchungen charakterisiert und Verbindung **38** wurde ausschließlich über ¹H-NMR-Untersuchungen nachgewiesen, da keine Kristalle isoliert werden konnten. In Tabelle 13 findet sich eine Übersicht der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **36-38**.

Tabelle 13: ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen von **36-38** in C_6D_6 (**36**) und CD_2Cl_2 (300 MHz, 25 °C).

	36		37		38	
	chemische Verschiebung [ppm]					
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
Al-Me ₃	-0.21	-11.1	-1.00	-11.5	-1.38	---
Al-Me ₂	-0.55	-6.7	-0.83	-7.0	-1.07	---
C-Me	0.96	---	2.47	---	2.32	---

Die AlMe_3 - und AlMe_2 -Resonanzen wurden unterhalb von 0 ppm detektiert und sind somit hochfeldverschoben. Beim direkten Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten fällt auf, dass die Signale von **36-38** sich insgesamt zum tieferen Feld hin verschieben. Für Verbindung **38** ist das AlMe_2 -Signal bei -1.38 ppm (6 H) zu finden. Bei -1.09 ppm ist das Singulett für die AlMe_3 -Gruppen (9 H) zu erkennen und die CMe -Gruppe erscheint als Singulett bei 2.32 ppm (3 H). Da sich die Verbindung nicht komplett aufreinigen ließ, enthielt das ^1H -NMR-Spektrum noch einige Verunreinigungssignale. Somit wurde von weiteren spektroskopischen Untersuchungen abgesehen.

36 und **37** wurden als weißes Pulver in sehr guten Ausbeuten isoliert. Zusätzlich wurden bei -30 °C nach 12 h aus einer Hexan/Toluol-Lösung farblose Kristalle erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (**36**) bzw. $P2_1/n$ (**37**) und sind in Abb. 3.32 zu sehen.

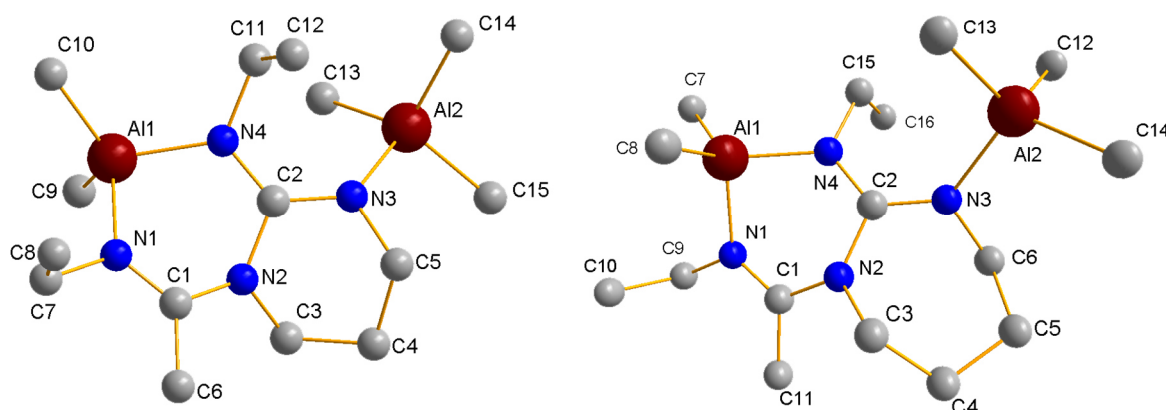


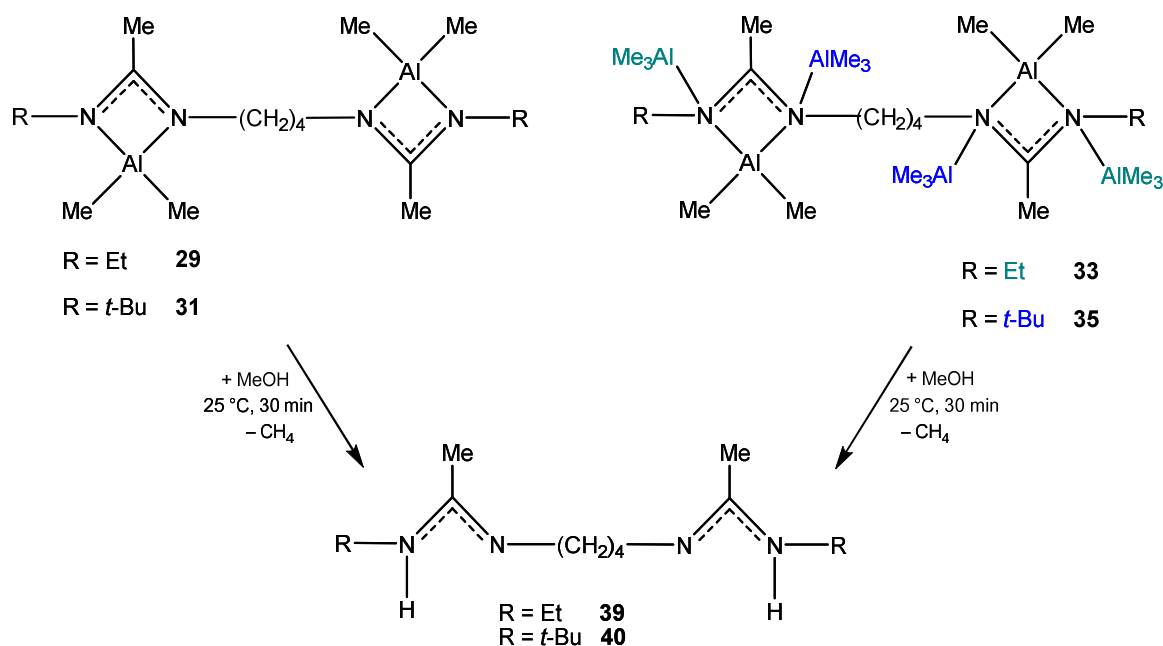
Abb. 3.32: Kristallstruktur von $[\text{EtNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{AlMe}_3)\text{CNEt}]\text{AlMe}_2$ ($n = 3$ **36**, $n = 4$ **37**). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Kristallstrukturen belegen eine intramolekulare Zyklisierungsreaktion. Dabei hat das innere nukleophile Stickstoffatom der Amidinateinheit das elektrophile *backbone* Kohlenstoffatom der Carbodiimideinheit angegriffen. So bildeten sich

zwei sechsgliedrige Ringe (AlN_3C_2 , C_4N_2 **36**) bzw. ein sechs- und ein siebengliedriger Ring (AlN_3C_2 , C_5N_2 **37**). In dem sechsgliedrigen Ring ist Al1 von N1 sowie N2 k^2 koordiniert und Al2 des Lewis-Säure-Base-Adduktes an N3 σ -gebunden. Die Kristallstrukturen von **36** und **37** sind sehr ähnlich und zeigen vergleichbare N-C-Bindungslängen. Sie erstrecken sich über einem Bereich von 1.28 Å bis 1.48 Å (**36**: N1-C1 1.2897(19), N2-C1 1.3869(19), N2-C2 1.4168(19), N2-C3 1.4818(18), N3-C2 1.3320(19), N4-C2 1.3210(18) Å; **37**: N1-C1 1.283(3), N2-C1 1.394(3), N2-C2 1.427(3), N2-C3 1.489(3), N3-C2 1.330(3), N4-C2 1.320(3) Å). Da die Bindungslängen Einfach- oder Doppelbindungscharakter haben, findet keine vollständige Delokalisation der π -Elektronen statt.^[135]

3.2.4.5. Alkolische Hydrolyse der Aluminiumbisamidinatkomplexe

Aus den di- und tetranuklearen Aluminiumbisamidinatkomplexen wurden durch Hydrolyse die freien Liganden $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}]_2(\text{CH}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Et}$ **39**, $t\text{-Bu}$ **40**) erhalten. Dazu wurden die Verbindungen **29**, **31**, **33** und **35** in Hexan gelöst mit MeOH versetzt (Schema 3.23). Danach wurde 30 min gerührt, das Lösungsmittel entfernt, CH_2Cl_2 hinzugegeben und filtriert.



Schema 3.23: Darstellung des freien Liganden $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}]_2(\text{CH}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Et}$ **39**, $t\text{-Bu}$ **40**) ausgehend von den di- oder tetranuklearen Aluminiumbisamidinatkomplexen.

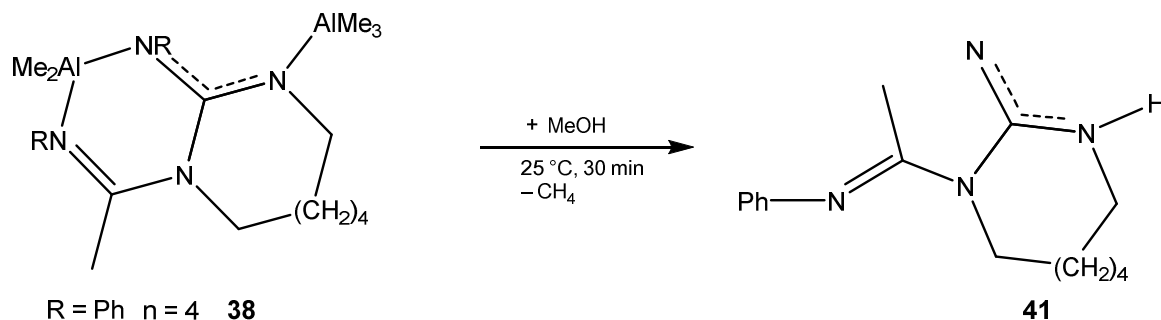
Die Liganden wurden in Form weißer Feststoffe isoliert, wobei aus den Verbindungen mit dem Ethylrest (**29**, **33**) Verbindung **39** erhalten wurde. Aus **33** und **35** (*t*-Butylrest) entstand die Verbindung **40**. **39** und **40** wurden über ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Untersuchungen eindeutig nachgewiesen. Die Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der Komplexe **39** und **40** in CD_2Cl_2 (300 MHz, 25 °C).

	39		40	
	chemische Verschiebung [ppm]			
	¹ H	¹³ C	¹ H	¹³ C
C-Me	1.81	17.0	1.70	17.0
N-H	4.15	---	3.55	---
N-C-N	---	156.0	---	154.1

Es sind keine Signale mehr unter null ppm, die für die *AlMe*-Gruppen sprechen würden, vorhanden. Bei 1.81 ppm und 4.15 ppm (**39**) bzw. bei 1.70 ppm und 3.55 ppm (**40**) sind jeweils Singulets für die *CMe*-Gruppen (6 H) sowie für die *NH*-Protonen (2 H) zu finden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich das Signal für das NCN-Kohlenstoffatom bei 156.0 ppm (**39**) bzw. 154.1 ppm (**40**) und ist somit deutlich im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen verschoben (178.2 (**29**), 173.6 (**31**), 176.2 (**33**), 176.8 ppm (**35**)).^[135]

Auch aus den zyklischen Bisamidinaten konnte der freie Ligand hergestellt werden. Dazu wurde beispielhaft **38** zu **41** umgesetzt. Durch alkoholische Hydrolyse wurden beide Aluminiumatome aus **38** entfernt und unter Öffnung des sechsgliedrigen AlN_3C_2 -Ring entstand **41**. Der siebengliedrige C_5N_2 -Ring hingegen ist erhalten geblieben. Die Synthese wurde genauso durchgeführt wie für die Verbindungen **36** und **37** beschrieben und ist in Schema 3.24 nochmals gezeigt.



Schema 3.24: Darstellung von $\text{PhNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{H})\text{CNPPh}$ **41**.

Von Verbindung **41** wurden bei Raumtemperatur aus einer Dichlormethanolösung farblose Kristalle erhalten. Diese belegt zusätzlich zu den ^1H -NMR-Daten (C-Me: s, 3 H, 2.09 ppm; N-H: s, 1 H, 4.77 ppm) die Bildung von **38**. **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.33).

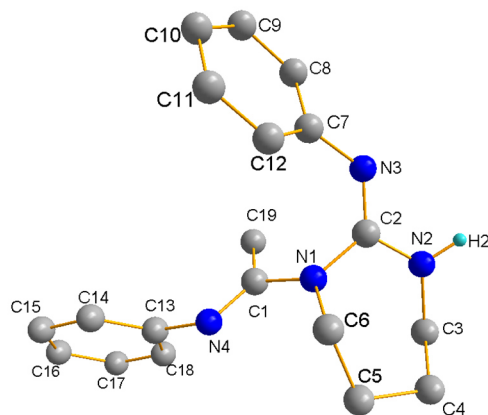


Abb. 3.33: Kristallstruktur von $\text{PhNC(Me)N(CH}_2\text{)}_4\text{N(H)CNPh}$ **41**. Die Wasserstoffatome sind bis auf das NH-Atom zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Ähnlich wie schon bei **36** und **37** sind auch in **41** die N-C-Bindungslängen nicht einheitlich (N1-C1 1.384(2), N1-C2 1.417(2), N1-C6 1.472(2), N2-C2 1.337(2), N2-C3 1.465(2), N3-C2 1.294(2), N3-C7 1.408(2), N4-C1 1.281(2), N4-C13 1.416(2) Å). Auffallend ist die *cis*-Anordnung des Liganden, die nur über eine Rotation um die C1-N1- und C2-N3-Doppelbindungen erreicht werden kann. Außerdem wurde eine starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung $\text{N3}\cdots\text{H2-N2}$ gefunden ($\text{H}\cdots\text{A}$ 2.037 Å, $\text{D-H}\cdots\text{A}$ 170.99°) (Abb. 3.34).^[135]

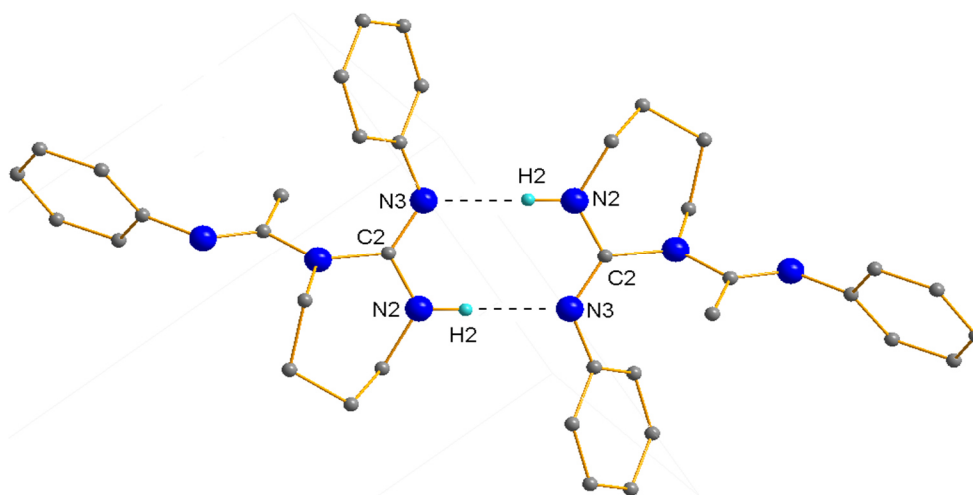


Abb. 3.34: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Ligandenmolekülen. Die schwarz gestrichelte Linie zeigt den H2-N3-Kontakt. Die Kohlenstoffatome sind verkleinert und die Wasserstoffatome bis auf das NH-Atom zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Vergleichbare Wechselwirkungen wurden auch in Sulfonamiden^[141], Iminopyrrolen^[142] oder Aminopyrimidinsulfonaten oder -carboxylaten^[143] gefunden.

3.2.4.6. Zusammenfassung

Es wurden fünf verschiedene α,ω -Biscarbodiimide $(\text{RNCN})_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}, t\text{-Bu}, \text{Ph}; n = 3, 4$) nach einer modifizierten Vorschrift von *Sita et al.*^[47] dargestellt. Mittels Insertionsreaktion wurden verschiedene Aluminiumbisamidinatkomplexe synthetisiert. Je nach AlMe_3 -Verhältnis wurden bei -78°C dinukleare $[\text{EtNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_4$ **29**, $[t\text{-BuNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 3, 4$) **30-31** bzw. tetranukleare $[\text{RN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}, t\text{-Bu}, n = 3, 4$) **32-34** Komplexe erhalten. Bei der erhöhten Reaktionstemperatur von 90°C verlief die Reaktion unter Bildung zyklischer Aluminiumbisamidinatkomplexe $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{AlMe}_3)\text{CNR}]\text{AlMe}_2$ ($\text{R} = \text{Et}, n = 3$ **36**, **4** **37**; $\text{R} = \text{Ph}, n = 4 **38**). Durch Hydrolysereaktionen wurden die freien Liganden $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}]_2(\text{CH}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Et}$ **39**, $t\text{-Bu}$ **40**), ausgehend von den di- und tetranuklearen Aluminiumbisamidinatkomplexen bzw. $\text{PhNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{H})\text{CNPh}$ **41** aus dem zyklischen Aluminiumbisamidinatkomplex hergestellt.$

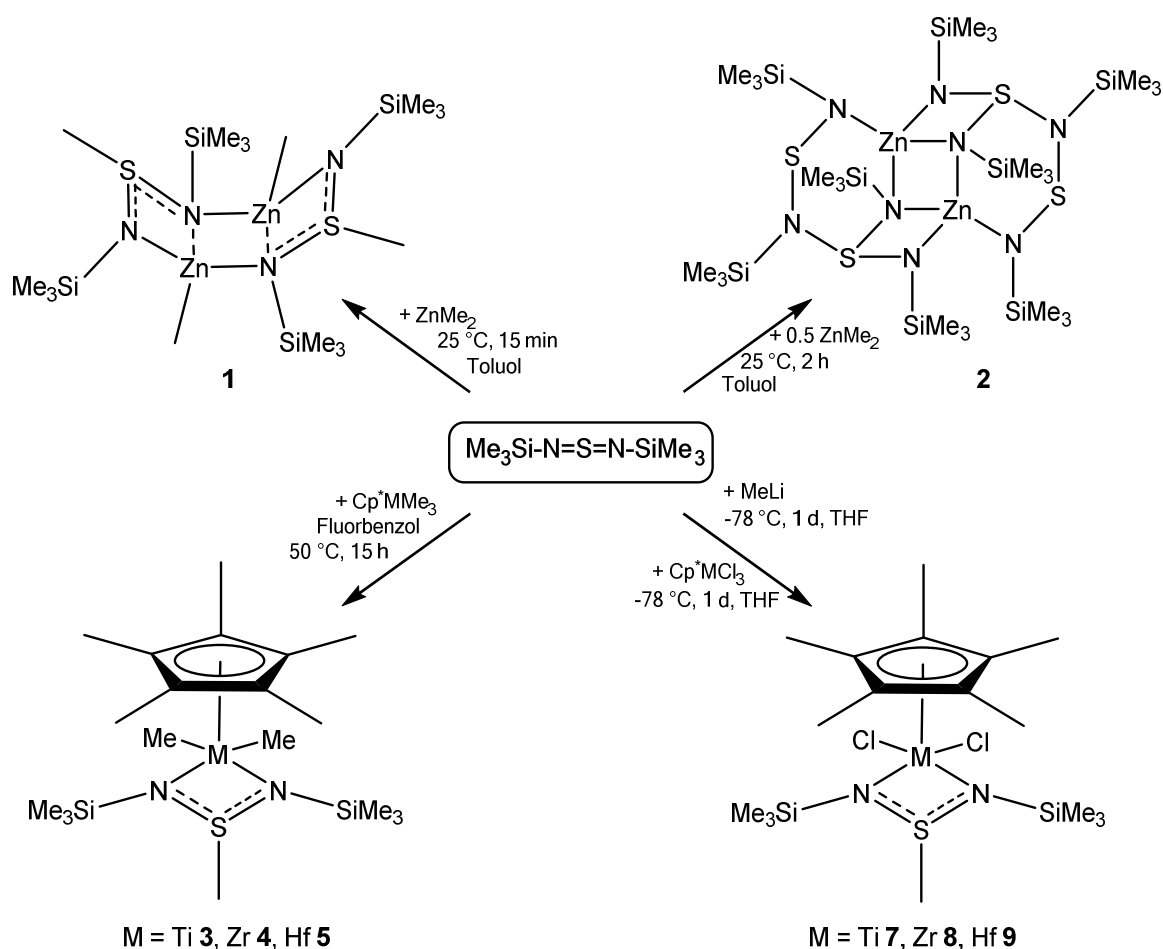
4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von neuen metallorganischen Verbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente mit *N,N'*-chelatisierenden Liganden über Insertionsreaktionen synthetisiert. Darüber hinaus wurden neue Komplexe durch Alkan- oder Salzeliminierungsreaktionen dargestellt. Neben monometallischen wurden multimetallische Komplexe erfolgreich hergestellt und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert.

4.1. Diimidosulfinatkomplexe

Ausgehend von $S(NSiMe_3)_2$ wurden insgesamt neun verschiedene Metallkomplexe als kristalline Feststoffe synthetisiert. Diese wurden mittels 1H -, ^{13}C -NMR- und ATR-IR-Untersuchungen charakterisiert. Zusätzlich wurden die Komplexe **1-6** mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht.

Das Schwefeldiimid reagierte mit einer äquimolaren Menge $ZnMe_2$ unter Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung zu $[MeZnN(SiMe_3)S(Me)NSiMe_3]_2$ **1**. Bei der Reaktion von $S(NSiMe_3)_2$ mit $ZnCp_2^*$ wurde keine Übertragung des Cp^* -Restes auf das Schwefelatom beobachtet. Stattdessen wurde der Cp^* -Rest als Cp^*_2 unter Bildung des ungewöhnlichen, in der Literatur beispiellosen Komplexes $\{Me_3SiNS[N(SiMe_3)SNSiMe_3]N(SiMe_3)Zn\}_2$ **2** eliminiert. Verbindungen **3-5** hingegen waren mittels Insertionsreaktion zugänglich. Dazu wurde $S(NSiMe_3)_2$ mit Cp^*MMe_3 ($M = Ti, Zr, Hf$) umgesetzt und $Cp^*(Me)_2M[Me_3SiNS(Me)NSiMe_3]$ ($M = Ti$ **3**, Zr **4**, Hf **5**) konnte in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. **3-5** stellen die ersten über Insertion dargestellten Diimidosulfinatkomplexe mit Metallen der Gruppe 4 dar. $[(Me_3SiN)_2S(Me)Li(THF)]_2$ **6** konnte durch die Lithiierung von $S(NSiMe_3)_2$ bei $-78^\circ C$ ebenfalls quantitativ dargestellt werden. Die anschließende Umsetzung von **6** mit Cp^*MCl_3 ($M = Ti, Zr, Hf$) ergab durch Salzeliminierung die Komplexe $Cp^*(Cl)_2M[Me_3SiNS(Me)NSiMe_3]$ ($M = Ti$ **7**, Zr **8**, Hf **9**). Diese wurden durch Umkristallisation aus einer THF-Lösung isoliert und vollständig mittels heteronuklearer NMR-Untersuchungen in $THF-d_8$ charakterisiert. Auch hier stellen **7-9** die ersten über Salzeliminierung dargestellten Diimidosulfinatkomplexe mit Metallen der Gruppe 4 dar. Eine Gesamtübersicht über alle durchgeführten Reaktionen von $S(NSiMe_3)_2$ mit Metallen der Gruppen 4 und 12 liefert Schema 4.1.



Schema 4.1: Übersichtsschemata der Reaktionen von $\text{S(NSiMe}_3)_2$ mit Metallorganen.

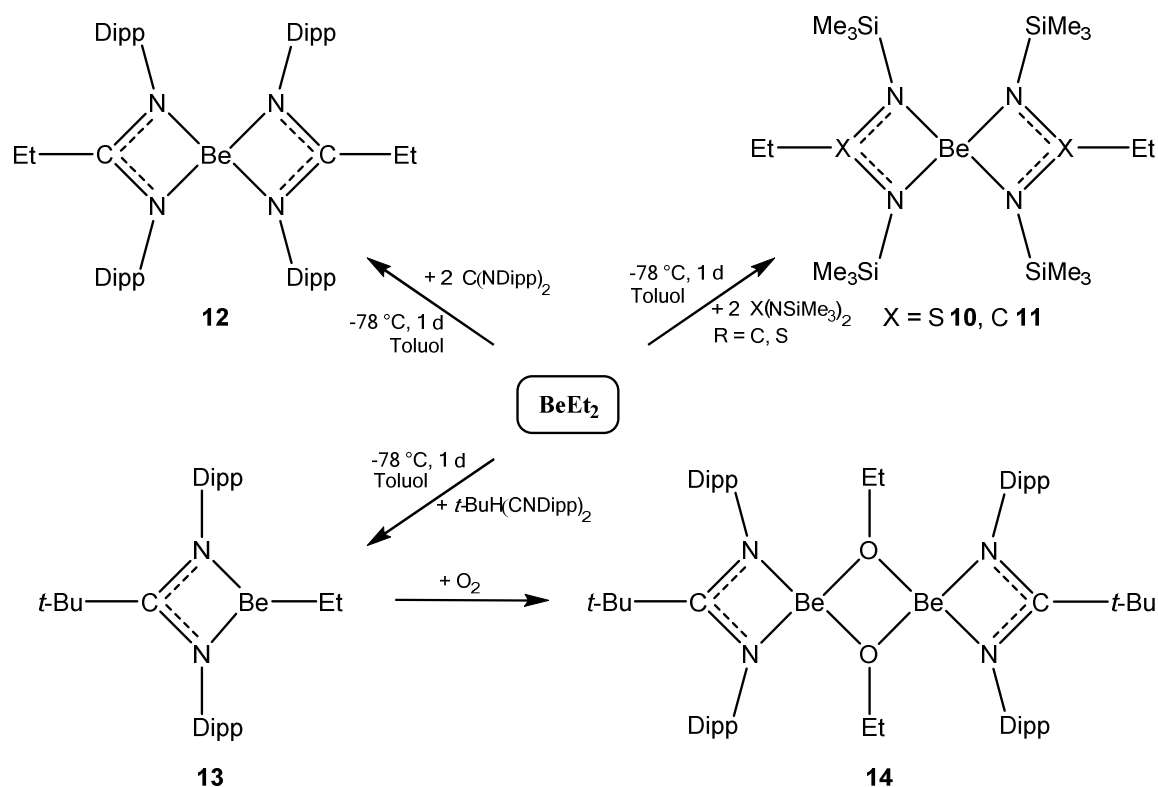
4.2. Berylliumamidinat- und -diimidosulfonatkomplexe

Es konnte gezeigt werden, dass das bisher wenig erforschte BeEt_2 eine Vielzahl von Reaktionen mit N,N' -chelatisierenden Liganden eingehen kann. Insgesamt wurden vier verschiedene homoleptische und ein heteroleptischer Komplex hergestellt. Dabei wurden aufgrund der starken Reaktivität des Berylliumalkyls alle Reaktionen bei -78°C durchgeführt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie, ATR-IR und Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Die Reaktion von BeEt_2 mit zwei Äquivalenten $\text{X(NSiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{S, C}$) führt unter Insertion zu den homoleptischen Komplexen $[\text{EtX(NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ ($\text{R} = \text{S}$ **10**, C **11**). Die Reaktion von BeEt_2 mit zwei äquivalenten $(\text{DippN})_2\text{C}$ verlief ebenfalls unter

Insertion und es wurde der homoleptische Komplex $[\text{EtC}(\text{NDipp})_2]_2\text{Be}$ **12** erhalten. Dabei bildet stets das von Stickstoffatomen vierfach koordinierte Berylliumatom die zentrale Einheit der Verbindungen. **10-12** stellen die ersten über Insertion dargestellten homoleptischen Berylliumamidinatalkylkomplexe dar.

Bei der stöchiometrischen Reaktion von BeEt_2 mit $t\text{-BuH}(\text{CNDipp})_2$ konnte unter Ethanabspaltung der heteroleptische Komplex $[t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **13** synthetisiert werden. So konnte gezeigt werden, dass auch die für das Berylliumatom eher unübliche dreifache Koordination stabil ist. Durch die Reaktion mit Sauerstoff wurde aus Komplex **13** $[(t\text{-BuC}(\text{NDipp})_2)\text{BeOEt}]_2$ **14** erhalten. Eine Gesamtübersicht über alle mit BeEt_2 durchgeführten Reaktionen liefert Schema 4.2.



Schema 4.2: Übersichtsschemata der Reaktionen von BeEt_2 mit N,N' -chelatisierenden Liganden.

4.3. Bisiminophosphoranmethanid- und -methandiidkomplexe

$(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, Ph, Dipp) reagierte mit ZnEt_2 bei Raumtemperatur in sehr guten Ausbeuten zu $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NR})_2]\text{ZnEt}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **15**, Ph **16**, Dipp **17**). **15-17** wurden mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie und ATR-IR eindeutig charakterisiert. Des Weiteren wurden von **15-17** die Bindungslängen und Bindungswinkel über Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt.

Zudem wurden in dieser Arbeit erstmalig Berylliumbisiminophosphoranmethanid- und -methandiidkomplexe synthetisiert, wobei die dinuklearen Berylliumkomplexe **19-20** von besonderem Interesse sind. Die Charakterisierung erfolgte mittels multinukleare NMR-Spektroskopie, ATR-IR und Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Umsetzung von $(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2$ mit BeEt_2 erfolgte bei -78°C zu $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{BeEt}$ **18**. Unter Ethanabspaltung konnten Verbindungen dieses Typs in guter Ausbeute erhalten werden. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten BeEt_2 führte zu $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NR})_2](\text{BeEt})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **19**, Ph **20**). Dabei wurde eine zweifache Deprotonierung der *backbone* CH_2 -Einheit des Liganden nachgewiesen. In den resultierenden Komplexen ist das *backbone* Kohlenstoffatom "abgeknickt". Es bildeten sich zwei BeNPC -Vierringe. Die $\text{Be}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{C}$ -Einheit liegt in W-Konformation vor und bildet eine Bindung zum Berylliumatom aus, so dass dieses vierfach koordiniert vorliegt (Abb. 4.1).

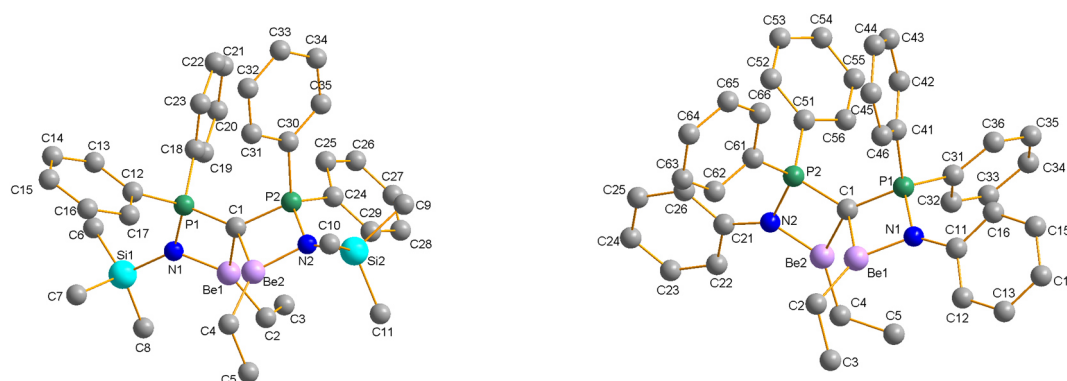
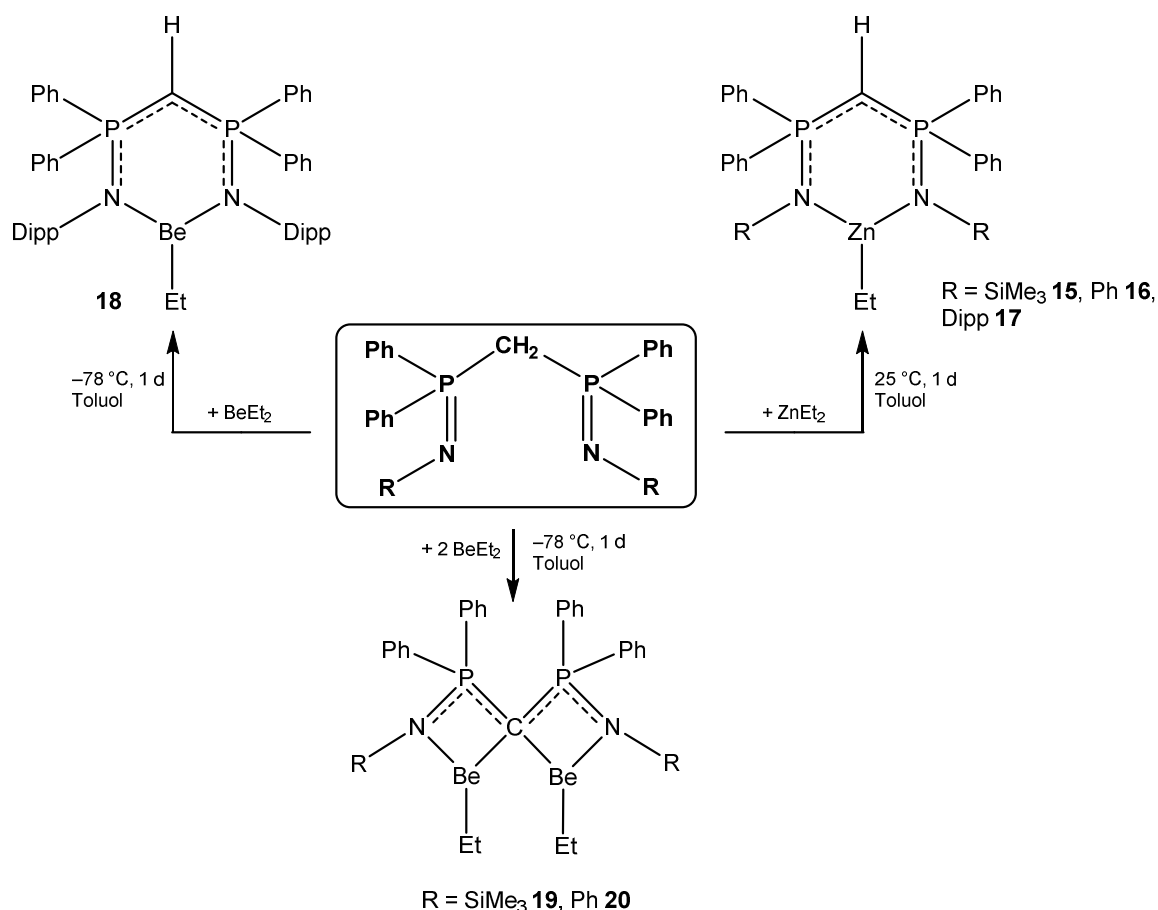


Abb. 4.1: Kristallstrukturen von $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)(\text{BeEt})_2]$ **19** (links) und $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NPh})_2](\text{BeEt})_2$ **20** (rechts). Die $\text{Be}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{C}$ -Einheit liegt in W-Konformation vor. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die Komplexe **19-20** stellen hochinteressante Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen z. B. mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{OCF}_3)_4]$ zu kationischen Systemen dar. Auch Umsetzungen mit elementarem Iod oder mit Isocyanaten sind im Hinblick auf die Reduktionschemie von großem Interesse. Eine Gesamtübersicht über alle durchgeführten Reaktionen der Bisiminophosphoranmethane liefert Schema 4.3.

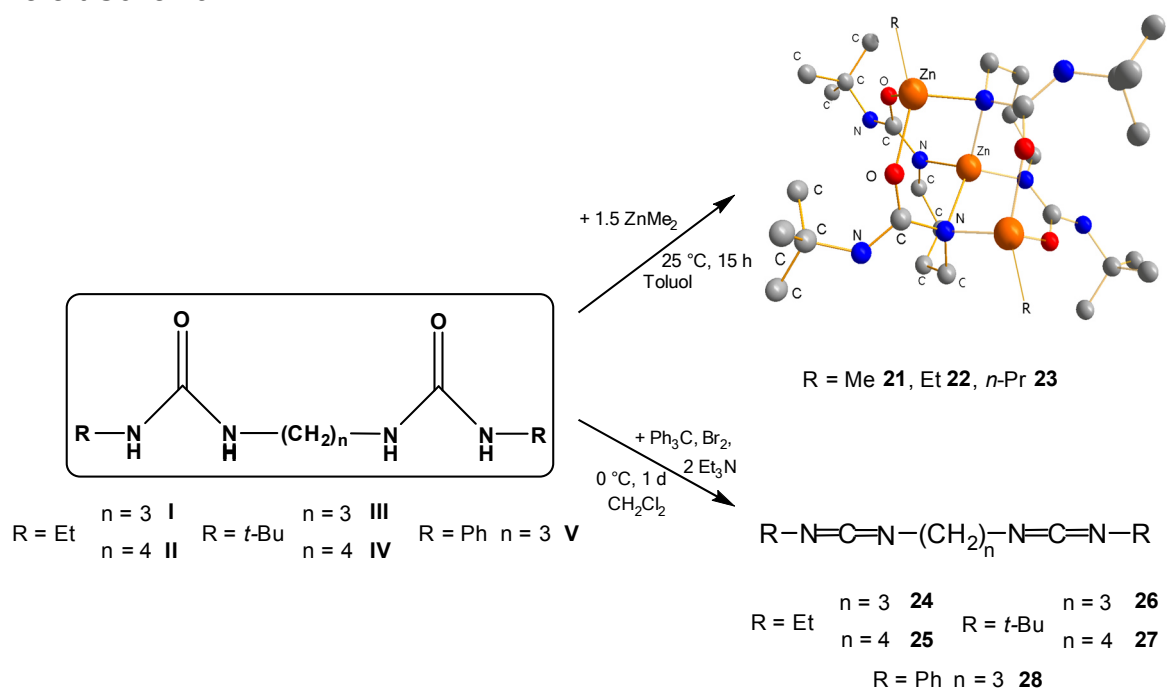


Schema 4.3: Übersichtsschemata der Reaktionen von Bisiminophosphoranmethanen mit ZnEt_2 oder BeEt_2 .

4.4. Zinkbisharnstoffkomplexe

In dieser Arbeit wurden fünf α,ω -Bisharnstoffe $(\text{RNHCONH})_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ **I**, $n = 4$ **II**; $\text{R} = t\text{-Bu}$, $n = 3$ **III**, $n = 4$ **IV**; $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 4$ **V**) in sehr guten Ausbeuten synthetisiert, mittels ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert und für Folgereaktionen eingesetzt. Unter Verwendung von $(t\text{-BuNHCONH})_2(\text{CH}_2)_4$ gelang die Synthese von drei multimetallischen Zinkbisharnstoffkomplexen, die eine bisher unbekannte Substanzklasse darstellen. Dazu wurde der α,ω -Bisharnstoff mit 1.6 Äquivalenten ZnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$) zu $[(1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4)_2(\text{ZnR})_2]\text{Zn}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **21**, Et **22**, $n\text{-Pr}$ **23**) umgesetzt. Dabei bildet in jedem Komplex ein Zinkatom, welches an vier Stickstoffatome gebunden ist, die zentrale Struktureinheit. Die Charakterisierung der Komplexe **21-23** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, ATR-IR sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Anschließend wurden aus den α,ω -Bisharnstoffen α,ω -Biscarbodiimide des Typs $(\text{RNCN})_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ **24**, $n = 4$ **25**; $\text{R} = t\text{-Bu}$, $n = 3$ **26**, $n = 4$ **27**; $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 4$ **28**) synthetisiert. So wurde ein weiteres System erhalten, dass mit jeweils zwei NCN-Einheiten den Syntheseweg hin zu multimetallischen Komplexen eröffnet. Eine Gesamtübersicht über alle mit α,ω -Bisharnstoffen durchgeführten Reaktionen liefert Schema 4.4.



Schema 4.4: Übersichtsschemata der Reaktionen von α,ω -Bisharnstoffen mit ZnR_2 sowie deren Umsetzung zu α,ω -Biscarbodiimiden.

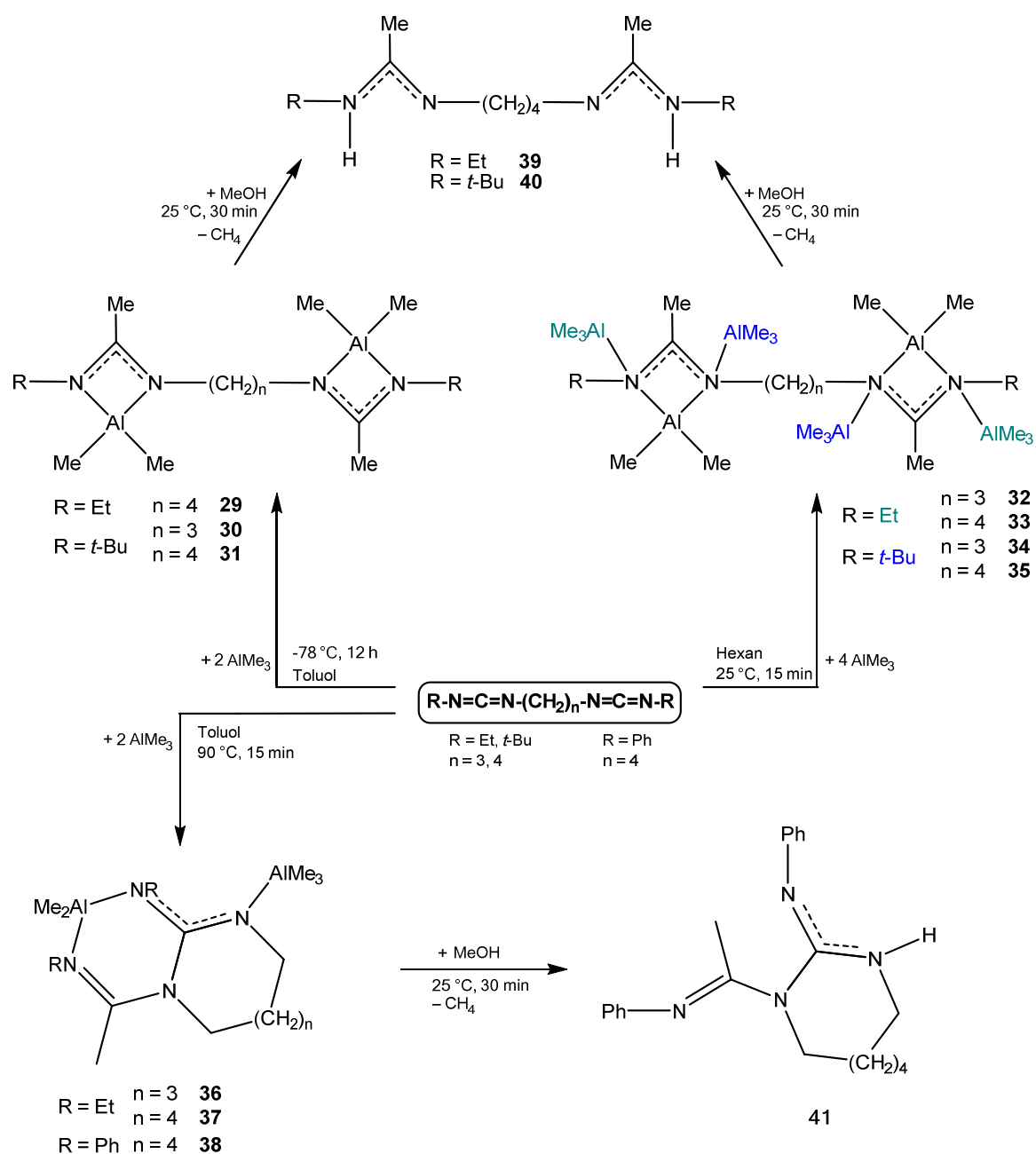
4.5. Aluminiumbisamidinatkomplexe

Ausgehend von den α,ω -Biscarbodiimiden **24-28** wurden zehn verschiedene Aluminiumbisamidinatkomplexe synthetisiert, welche mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, ATR-IR sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden.

α,ω -Biscarbodiimide des Typs $(\text{RNCN})_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$, $n = 3$ **26**, **4 27**) reagierten bei -78°C mit zwei Äquivalenten AlMe_3 unter Insertion zu $[\text{RNC}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ **29**; $\text{R} = t\text{-Bu}$, $n = 3$ **30**, **4 31**). Die synthetisierten Komplexe stellen erst die dritten in der Literatur bekannten Metallbisamidinatkomplexe dar, die über α,ω -Biscarbodiimide synthetisiert wurden. Wenn die Reaktion bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt wurde, erfolgte eine intramolekulare Zyklisierungsreaktion der α,ω -Biscarbodiimide unter Bildung der beispiellosen Komplexe $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{AlMe}_3)\text{CNR}]\text{AlMe}_2$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ **36**, $n = 4$ **37**; $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 4$ **38**).

Die Umsetzung von **24-27** mit jeweils vier Äquivalenten AlMe_3 resultierte in den Komplexen $\text{RN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_n$ ($\text{R} = \text{Et}$, $n = 3$ **32**, $n = 4$ **33**; $\text{R} = t\text{-Bu}$, $n = 3$ **34**, **4 35**). Zusätzlich zum Insertionsprodukt bildeten sich bei **32-35** Lewis-Säure-Base-Addukte aus. Dabei koordiniert das AlMe_3 -Molekül je nach sterischem Anspruch des organischen Restes des α,ω -Biscarbodiimids entweder an das innere ($\text{R} = \text{Et}$) oder äußere ($\text{R} = t\text{-Bu}$) Stickstoffatom der Amidinateinheit. In der Literatur sind ebenfalls keine aus α,ω -Biscarbodiimiden dargestellten tetranuklearen Metallbisamidinatkomplexe bekannt.

Außerdem konnten durch alkoholische Hydrolyse die freien Liganden $[\text{RNC}(\text{Me})\text{N}]_2(\text{CH}_2)_4$ ($\text{R} = \text{Et}$ **39**, $t\text{-Bu}$ **40**) bzw. $\text{PhNC}(\text{Me})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{H})\text{CNPh}$ **41** dargestellt werden. Ausgehend von den Liganden sind eine Vielzahl an Folgereaktionen mit Metallverbindungen, wie z. B. Alkaneliminierungsreaktionen möglich. Eine Gesamtübersicht über alle durchgeführten Reaktionen der α,ω -Biscarbodiimide liefert Schema 4.5.



Schema 4.5: Übersichtsschemata für Reaktionen von α,ω -Biscarbodiimiden mit AlMe₃.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitstechniken

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Dazu wurde unter Argonschutzatmosphäre mit Standard-Schlenktechniken gearbeitet. Dabei wurden alle Glasgeräte bei 140 °C für mindestens 24 h getrocknet, heiß zusammengebaut und bei 10⁻³ mbar mehrmals mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Das eingesetzte Argon wurde über Molekularsieb (4 Å), Sicapent mit Feuchtigkeitsindikator und einen Kupferkatalysator (70 °C) vorgetrocknet. Flüssigkeiten wurden mittels Umdrücktechniken oder Einwegspritzen überführt und Feststoffe wurden in der Glovebox (Unilab Firma MBraun) eingewogen.

Verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über CaH₂ oder Na/K getrocknet und destilliert oder aus einer Lösungsmitteltrocknungsanlage (Firma MBraun SPS-800) entnommen. Anschließend wurden sie mehrfach entgast und dann unter Argonatmosphäre in einem Kolben mit Molekularsieb (4 Å) gelagert.

Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet, im Anschluss daran mehrfach entgast und unter Argon gelagert.

5.2. Analysemethoden

5.2.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine, in der organischen und metallorganischen Chemie, häufig eingesetzte Methode zur Strukturaufklärung. Dabei können alle Atome in Molekülen untersucht werden, deren Atomkerne einen Eigendrehimpuls p besitzen und somit ein magnetisches Moment μ ungleich Null aufweisen. Dabei ist das magnetische Moment definiert als Produkt aus gyromagnetischem Verhältnis γ und Eigendrehimpuls **(1)**.^[144]

$$\mu = \gamma \cdot p = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar \quad \textbf{(1)}$$

I = Kerndrehimpulsquantenzahl; \hbar = reduziertes Planksches Wirkungsquantum

Wird ein Atomkern in ein homogenes, statisches magnetisches Feld B_0 gebracht, präzidiert I entweder parallel oder antiparallel mit der jeweiligen Lamor-Frequenz um B_0 . Außerdem erfolgt eine Richtungsquantelung des Eigendrehimpulses, so dass eine Aufspaltung in $2I + 1$ äquidistante *Kern-Zeeman-Niveaus* resultiert.

Die Kerndrehimpulsquantenzahl I nimmt je nach Atomkern halb- oder ganzzahlige Werte an und ist z. B. für den Wasserstoffkern $1/2$. Daraus folgt, dass es in diesem Fall zwei äquidistante *Kern-Zeeman-Niveaus* mit der Energie $m = \pm 1/2$ gibt Abb. 5.1, wobei sich die Energiewerte E mit (2) bestimmen lassen.^[144]

$$E = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (2)$$

m = magnetische Quantenzahl ($+I, \dots, -I$)

B_0 = magnetische Flussdichte

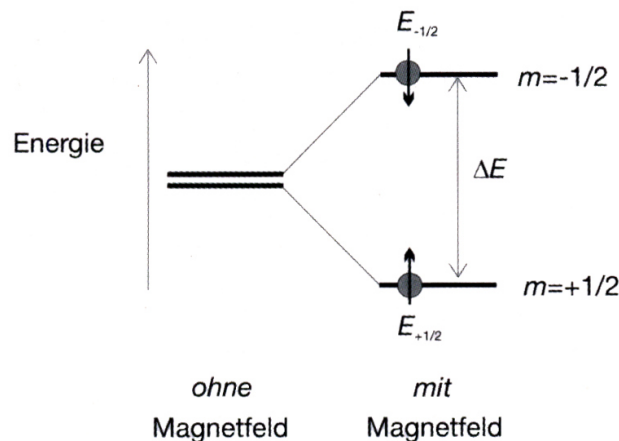


Abb. 5.1: Kern-Zeeman-Aufspaltung für $I = 1/2$.^[145]

Die Besetzung der einzelnen Kernniveaus wird im thermischen Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben, wobei der untere Energiezustand geringfügig stärker besetzt ist als der obere. Durch Einstrahlung von Energie, kommt es zu Wechselwirkungen mit den Kernen, wodurch eine Spininversion erfolgt. Die Resonanzbedingung für die Umkehr des Eigendrehimpulses ist durch (3) gegeben.^[144]

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (3)$$

ΔE = Energiedifferenz

Abb. 5.2 zeigt den schematischen Aufbau eines NMR-Geräts.

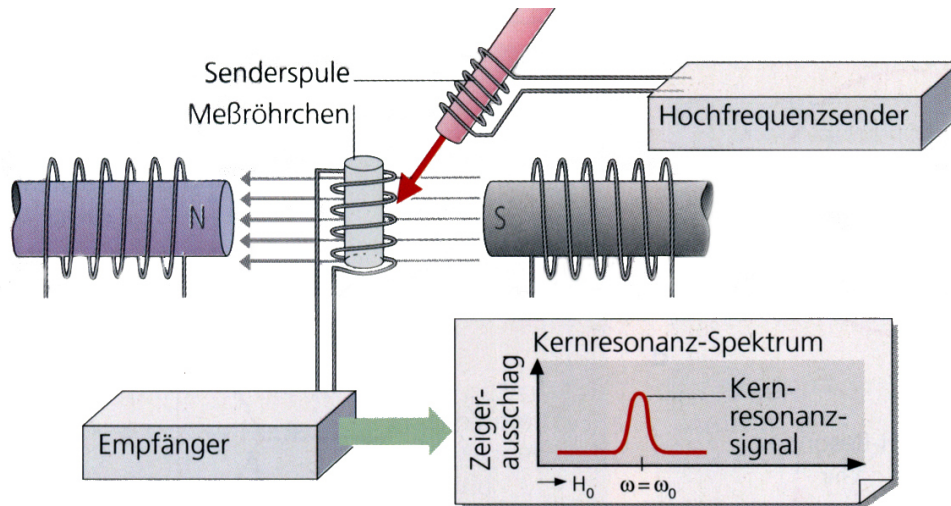


Abb. 5.2: Schematischer Aufbau eines NMR-Geräts.^[146]

Das Messröhrchen befindet sich in einem homogenen Magnetfeld und rotiert um seine Längsachse. Zusätzlich ist es von einer Senderspule umgeben, wodurch ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt wird. Dieses ist senkrecht zu dem homogenen Magnetfeld. Bei der heute üblichen Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie wird das elektromagnetische Feld konstant gehalten. Durch Radiowellenpulse erfolgt die Anregung aller Atomkerne gleichzeitig. Diese absorbieren bestimmte Frequenzen, so dass es zu einer Spininversion kommt. Mit der Zeit wird die aufgenommene Energie wieder abgestrahlt. Der Empfänger registriert den Abfall dieser als sogenannte Quermagnetisierung und erstellt daraus ein Kernresonanz-Spektrum.^[145]

5.2.2. IR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie wird das Molekül durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung zum Schwingen angeregt. Zur Beschreibung der Schwingungen wird auf die klassische Mechanik zurückgegriffen. Die Atome im Molekül werden als Massepunkte betrachtet, die durch als masselose elastische

Federn verbunden sind. Werden die Atome aus ihrem Gleichgewichtsabstand ausgelenkt, resultiert gemäß dem hookeschen Gesetz eine rücktreibenden Kraft. Diese ist eine Schwingung um den Gleichgewichtsabstand. Mathematisch wird die Schwingungsfrequenz ν für ein zweiatomiges Moleküls durch (4) beschrieben.^[144]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

k = Kraftkonstante

μ = reduzierte Masse

Zweiatomige Moleküle führen nur eine einzige Schwingungsform aus, wohingegen bei N atomigen Molekülen weit mehr Schwingungen mit insgesamt $3N$ Freiheitsgrade auftreten. Drei Freiheitsgrade sind dabei jeweils der Rotation und der Translation des Moleküls zuzuordnen, so dass man für die Anzahl der Normalschwingung eines gewinkelten Moleküls $3N - 6$ erhält (Abb. 5.3). Bei linearen Molekülen erhält man für die Anzahl der Normalschwingungen $3N - 5$, da ein Freiheitsgrad der Rotation um die Längsachse des Moleküls aufgrund des geringen Trägheitsmoments wegfällt.^[145]

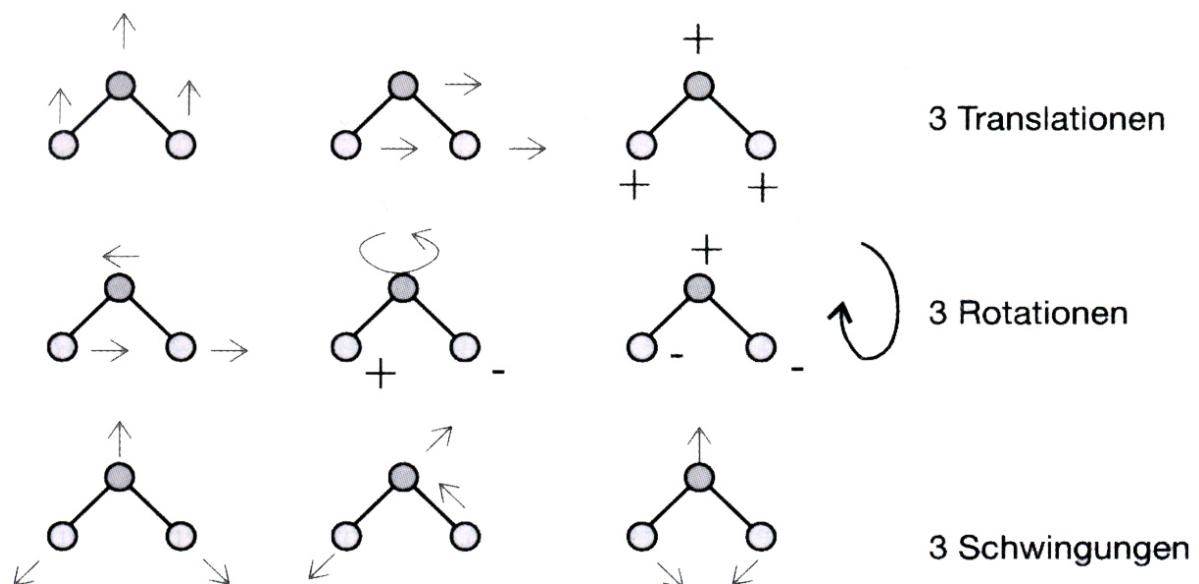


Abb. 5.3: Mögliche Schwingungen eines dreiatomigen gewinkelten Moleküls.^[145]

Jedoch sind nicht alle Normalschwingungen IR-aktiv. Während der Schwingung muss sich das molekulare Dipolmoment ändern, damit diese detektiert werden kann. Bei Schwingungen wird außerdem zwischen Deformations- und Valenzschwingungen unterschieden. Bei Deformationsschwingungen ändert sich der Bindungswinkel im Molekül und bei der Valenzschwingung die Bindungslänge zwischen den Atomen. Die Wellenzahl einer Deformationsschwingung ist im sogenannten *fingerprint*-Bereich zwischen $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ zu finden. Valenzschwingungen sind im Bereich von $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten und weisen durch charakteristische Absorptionsbanden auf die im Molekül vorhandenen funktionellen Gruppen hin.^[144]

Bei der IR-Spektroskopie werden plancksche Strahler, wie z. B. Nernst-Stifte oder Globare eingesetzt, welche ein kontinuierliches Frequenzspektrum emittieren. Bei modernen Fourier-Transformations-Geräten passiert der Strahl erst ein Interferometer, in dem er moduliert wird. Anschließend trifft er auf die Probe und den darauffolgenden Detektor. Alle Frequenzen werden gleichzeitig von diesem erfasst. Dies macht eine sofortige Auswertung über den Computer mittels Fourier-Transformation möglich.^[144]

5.2.3. Einkristallröntgenstrukturanalyse

Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ist es möglich, Informationen über Atomanordnungen und -abstände in Kristallen zu erhalten. Auch sind Aussagen über die Elementarzelle und die Bestimmung von Winkeln zwischen den Atomen möglich. Die Charakterisierung einer Verbindung erfolgt durch Beugung von Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Atome eines Kristalls. Zur Charakterisierung werden monochromatische Röntgenstrahlen verwendet deren Wellenlängen in etwa den Abständen der Atome im Kristallgitter entsprechen. Die erhaltenen Reflexe werden von der Elementarzelle des Kristalls bestimmt.^[145]

In Abb. 5.4 ist die Reflexion der einfallenden Röntgenstrahlen an den Atomen der Netzebenen des Kristalls schematisch dargestellt.

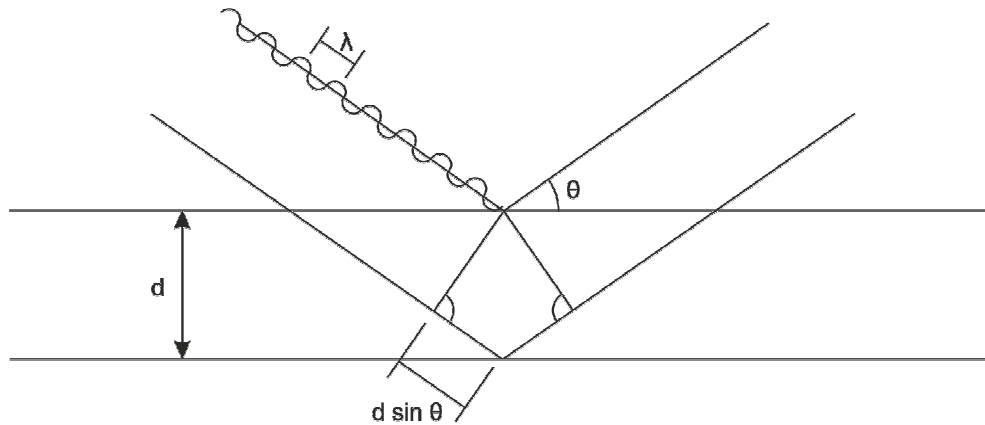


Abb. 5.4: Reflexion eines einfallenden Röntgenstrahls an der Elektronendichte von Atomen, die zu konstruktiver Interferenz führt.^[nach 146]

Die gebeugten Strahlen interferieren, wobei sich je nach Abstand der Atome im Gitter und Winkel unterschiedliche Gangarten ergeben. So kommt es zur konstruktiven Interferenz, die zu einem Intensitätsmaximum führt, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Destruktive Interferenz führt zur Verminderung der Intensität, was bei der Überlagerung von zwei gegenphasigen Wellen zur Auslöschung dieser führt. Dies bedeutet, dass kein Signal mehr detektiert werden kann. Die braggische Gleichung **(5)** drückt diesen Zusammenhang mathematisch aus.^[146]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\vartheta) \quad \textbf{(5)}$$

n = Beugungsordnung (1, 2, 3...)

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d = Abstand der parallelen Gitterebenen

ϑ = Winkel unter dem die Röntgenstrahlung auftrifft

Die Messung erfolgt durch charakteristische Röntgenstrahlen, welche in einer Röntgenröhre erzeugt werden. Die Röntgenröhre besteht aus einer Glühwendel (Kathode), die durch Anlegen einer Spannung Elektronen thermisch emittiert. Diese werden beschleunigt und treffen auf die Anode, die z. B. aus Kupfer besteht. Dadurch wird ein Elektron, das sich in einer der inneren Schalen des Atoms befindet, herausgeschlagen. Somit entsteht ein Elektronenloch, das durch ein Elektron aus einem höheren Niveau besetzt wird. Die resultierende

charakteristische Röntgenstrahlung ist die freiwerdende, überschüssige Energie des Elektrons.^[146]

Die Messgenauigkeit bei diesem Verfahren ist außerordentlich groß. Es werden zwischen 1000 und 50000 Reflexe erfasst. Die Atomabstände können dabei auf $\pm 0.01 \text{ \AA}$ und die Winkel auf $\pm 1^\circ$ bestimmt werden.^[147]

5.3. Analytik

5.3.1. NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem DMX 300 von Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm TopSpin Version 3.2. Die Spektren wurden auf das jeweilige Lösungsmittel kalibriert. Die chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

C ₆ D ₆ :	¹ H = 7.154	¹³ C = 128.06
CDCl ₃ :	¹ H = 7.26	¹³ C = 77.16
CD ₂ Cl ₂ :	¹ H = 5.32	¹³ C = 53.84
THF- <i>d</i> ₈ :	¹ H = 1.72, 3.58	¹³ C = 25.31

5.3.2. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Alpha FT-IR mit ATR-Einheit von Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm OPUS von der Firma Bruker.

5.3.3. Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät Thermo Scientific 9300 bestimmt und sind unkorrigiert. Die Messungen erfolgten in geschlossenen Glaskapillaren.

5.3.4. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden von dem Labor für Mikroanalytik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Analyse erfolgte durch einen CHNS-Analysator von der Firma CE Instruments (ES 1110).

5.3.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

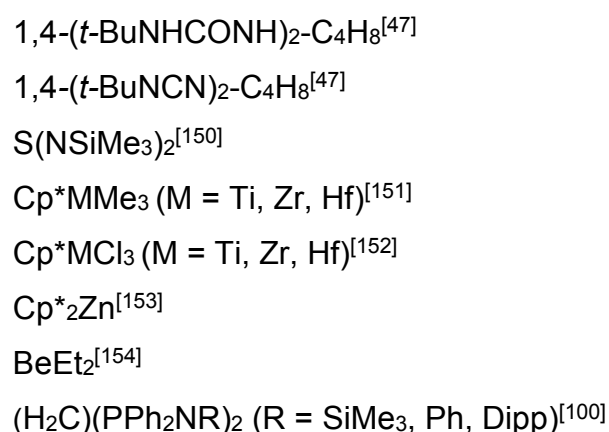
Die Kristallstrukturanalyse erfolgte mit einem D8 KAPPA Serie II von der Firma Bruker, welches mit einem APEX II Detektorsystem arbeitet. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit der Software SHELXS-97^[148] und die Strukturverfeinerung erfolgte mit SHELXL-2008^[149]. Die Auswertung der erhaltenen Strukturen wurde mit dem Programm Diamond Version 3.1 durchgeführt.

5.4. Verwendete Chemikalien

Die nachfolgend aufgelisteten Chemikalien wurden käuflich erworben. Teilweise wurden sie aufgereinigt oder getrocknet bevor sie eingesetzt wurden.

Brom	Br ₂	Acros Organics
1,3-Diaminopropan	1,3-(NH ₂) ₂ -C ₃ H ₆	Acros Organics
1,4-Diaminobutan	1,4-(NH ₂) ₂ -C ₄ H ₈	Acros Organics
Dimethylzink, 1.2 M in Toluol	ZnMe ₂	Acros Organics
Diethylzink, 1 M in Hexan	ZnEt ₂	Sigma Aldrich
Ethylisocyanat	EtNCO	Sigma Aldrich
Methylolithium, 1.6 M in Et ₂ O	LiCH ₃	Acros Organics
<i>t</i> -Buthylisocyanat	<i>t</i> -BuNCO	Acros Organics
Triethylamin	Et ₃ N	Acros Organics
Trimethylaluminium	AlMe ₃	Sigma Aldrich
Triphenylphosphan	P(Ph) ₃	Acros Organics

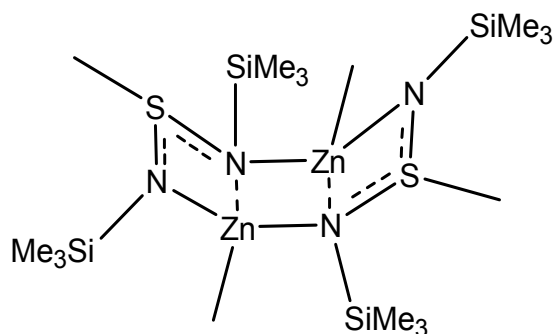
Die nachfolgend aufgelisteten Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:



5.5. Reaktivitätsstudien bidentater Ligandensystemen

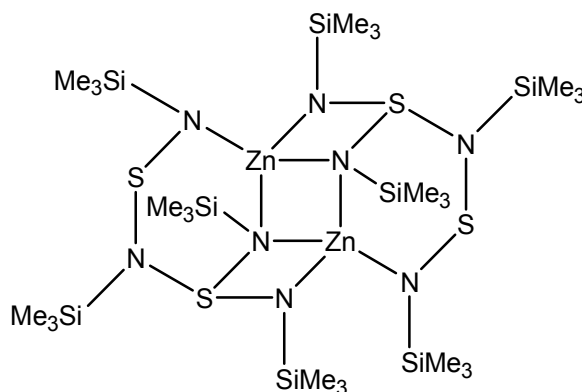
5.5.1. Zinkdiimidodisulfonatkomplexe

Darstellung von $[\text{MeZnN}(\text{SiMe}_3)\text{S}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]_2$ 1



$\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ (0.50 g, 2.42 mmol) wurde in 3 mL Toluol gelöst und 2.02 mL ZnMe_2 (2.42 mmol; 1.2 M in Toluol) wurde zu der gelben Lösung bei Raumtemperatur hinzugespritzt. Nach 15 min wurde eine farblose Lösung erhalten. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt und farblose Kristalle wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ nach 12 h erhalten.

Ausbeute: 1.43 g (98 %). Smp.: $49\text{ }^\circ\text{C}$. Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_4\text{Zn}_2$ (603.80 g/mol): C, 32.15 (31.83); H, 8.08 (8.01); N, 9.53 (9.27); S, 10.50 (10.62) %. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -0.30$ (s, 6 H, ZnMe), 0.23 (s, 36 H, SiMe_3), 2.83 ppm (s, 6 H, SMe). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = -5.27$ (ZnMe), 1.99 (SiMe_3), 48.09 ppm (SMe). ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2949, 2901, 2830, 1414, 1294, 1245, 1161, 1051, 978, 967, 909, 826, 773, 748, 706, 677, 623, 516, 439, 382\text{ cm}^{-1}$.

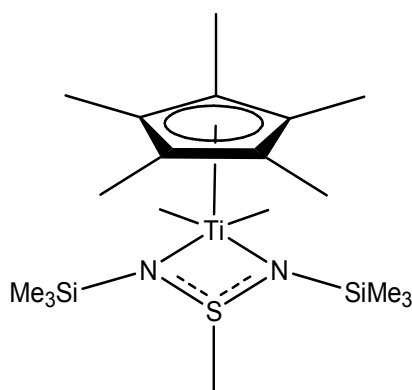
Darstellung von $\{\text{Me}_3\text{SiNS}[\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SNSiMe}_3]\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Zn}\}_2$ **2**

ZnCp*₂ (0.30 g, 0.97 mmol) wurde in 5 mL Toluol gelöst und S(NSiMe₃)₂ (0.30 g, 1.45 mmol) wurde bei Raumtemperatur hinzugespritzt. Innerhalb von 2 h wurde die zuvor gelbe Lösung orange. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingeeengt und farblose Kristalle wurden bei –30 °C nach 12 h isoliert.

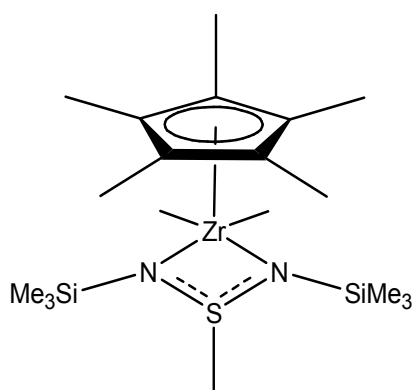
Ausbeute: 0.27 g (30 %). Smp.: 146 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₂₄H₇₂N₈S₄Si₈Zn₂ (956.59 g/mol): C, 30.25 (30.13); H, 7.46 (7.59); N, 11.35 (11.71); S, 13.0 (13.41) %. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.21 (s, 9 H, SiMe₃), 0.42 (s, 9 H, SiMe₃), 0.44 (s, 9 H, SiMe₃), 0.57 ppm (s, 9 H, SiMe₃). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.89 (SiMe₃), 2.10 (SiMe₃), 2.34 (SiMe₃), 3.01 ppm (SiMe₃). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2949, 2896, 1442, 1402, 1244, 987, 900, 875, 825, 769, 713, 676, 663, 617, 486, 427, 409 cm⁻¹.

5.5.2. Diimidosulfinatkomplexe mit Metallen der Gruppe 4**Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 3-5**

Cp*MMe₃ (M = Ti **3**, 0.09 g; Zr **4**, 0.11 g; Hf **5**, 0.15 g; 0.48 mmol) wurde in 5 mL Fluorbenzol gelöst und S(NSiMe₃)₂ (0.10 g, 0.48 mmol) wurde über eine Spritze hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 50 °C für 15 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Kristalle wurden nach Umkristallisation bei 18 °C aus einer 1 mL Pentanlösung erhalten.

Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{Ti}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ 3

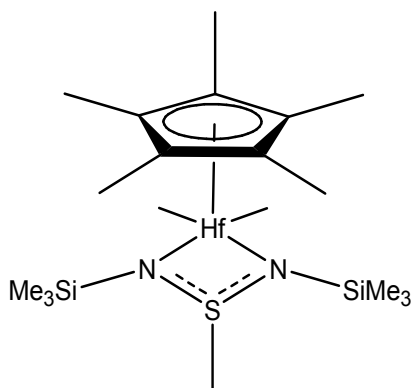
Ausbeute: 0.18 g (85 %). Smp.: 93 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Ti}$ (434.68 g/mol): C, 52.25 (52.50); H, 9.71 (9.74); N, 6.37 (6.44) S, 7.18 (7.38) %. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.24 (s, 18 H, SiMe_3), 0.63 (s, 6 H, TiMe_2), 1.94 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.05 ppm (s, 3 H, SMe). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.68 (SiMe_3), 13.30 (TiMe_2), 48.80 (SMe), 65.25 (C_5Me_5), 123.26 ppm (C_5Me_5). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2957, 2910, 1727, 1489, 1407, 1377, 1284, 1261, 1245, 1135, 1101, 1024, 980, 921, 833, 802, 705, 677, 627, 595, 439, 406 cm^{-1} .

Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{Zr}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ 4

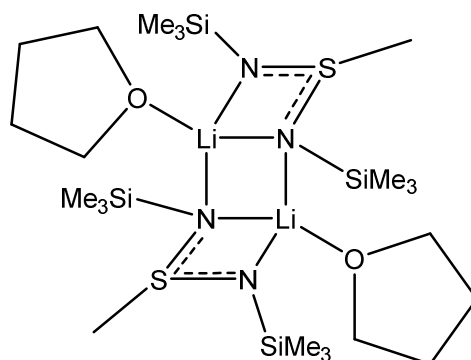
Ausbeute: 0.21 g (90 %). Smp.: 83 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Zr}$ (478.00 g/mol): C, 47.75 (47.74); H, 8.86 (8.86); N, 5.89 (5.86); S, 6.73 (6.71) %. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.19 (s, 18 H, SiMe_3), 0.28 (s, 6 H, ZrMe_2), 2.02 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.09 ppm (s, 3 H, SMe).

^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.40 (SiMe_3), 12.50 (ZrMe_2), 46.14 (SMe), 50.90 (C_5Me_5), 119.85 ppm (C_5Me_5). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2955, 2933, 2920, 2867, 2805, 2772, 2726, 1492, 1439, 1376, 1279, 1257, 1244, 1139, 1116, 992, 830, 793, 752, 695, 676, 658, 555, 506, 480, 459, 423 cm^{-1} .

Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Me})_2\text{Hf}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ 5



Ausbeute: 0.28 g (88 %). Smp.: 71 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Hf}$ (565.39 g/mol): C, 39.9 (40.37); H, 7.31 (7.49); N, 4.91 (4.96); S, 5.42 (5.67) %. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.05 (s, 6 H, HfMe_2), 0.18 (s, 18 H, SiMe_3), 2.06 ppm (s, 18 H, C_5Me_5 , SMe). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.40 (SiMe_3), 12.39 (HfMe_2), 53.28 (SMe), 67.83 (C_5Me_5), 118.83 ppm (C_5Me_5). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2956, 2819, 2870, 2806, 2782, 1492, 1440, 1417, 1376, 1280, 1245, 1136, 1128, 1092, 1065, 1024, 995, 983, 830, 797, 752, 699, 676, 627, 594, 564, 543, 493, 460, 425 cm^{-1} .

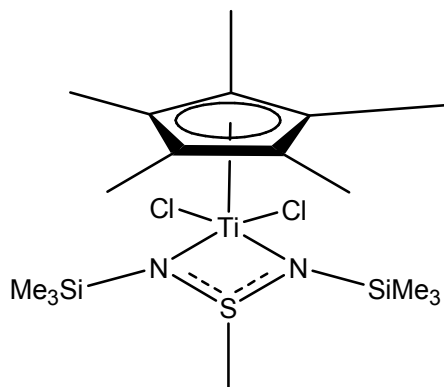
Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}(\text{Me})\text{Li}(\text{THF})]_2$ **6**

$\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ (0.15 g, 0.73 mmol) wurde in 5 mL THF gelöst und auf -78°C heruntergekühlt. Dann wurde 0.45 ml MeLi (0.73 mmol; 1.6 M in Et_2O) über eine Spritze hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingeeengt und bei -30°C wurden innerhalb von 12 h farblose Kristalle isoliert.

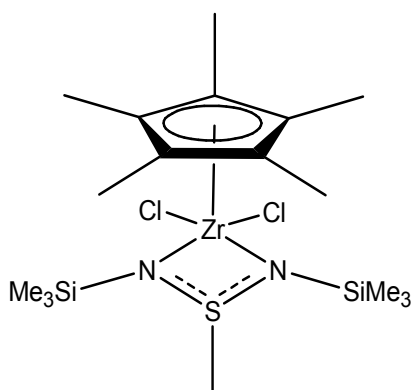
Ausbeute: 0.43 g (98 %). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{22}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_4\text{Li}_2$ (601.08 g/mol): C, 43.87 (43.96); H, 9.64 (9.73); N, 9.20 (9.32); S, 10.56 (10.67) %. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 0.34 (s, 18 H, SiMe_3), 1.28 (m, 4 H, thf), 2.24 (s, 6 H, SMe), 3.48 ppm (m, 4 H, thf). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ = 2.64 (SiMe_3), 25.41 (thf), 53.49 (SMe), 68.30 ppm (thf).

Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 7-9

6 wurde in 5 mL THF gelöst und auf -78°C heruntergekühlt. Cp^*MCl_3 (M = Ti **7**, 0.18 g; Zr **8**, 0.21 g; Hf **9**, 0.27 g; 0.73 mmol) wurde in einem zweiten Schlenkkolben ebenfalls in 5 mL THF gelöst und über eine Spritze langsam hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Bei 18°C wurden innerhalb von 12 h Kristalle isoliert.

Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Ti}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ 7

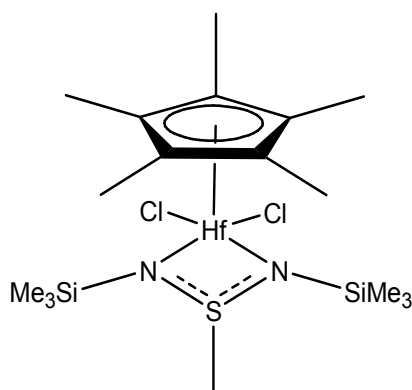
Ausbeute: 0.10 g (30 %). Smp.: 142 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Ti}$ (475.49 g/mol): C, 42.47 (42.94); H, 7.54 (7.63); N, 5.50 (5.89); S, 6.42 (6.74) %. ^1H -NMR (300 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 0.25 (s, 18 H, SiMe_3), 2.08 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.78 ppm (s, 3 H, SMe). ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 1.19 (SiMe_3), 12.68 (SMe), 44.64 (C_5Me_5), ppm 125.38 (C_5Me_5). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2954, 2911, 2857, 1433, 1407, 1308, 1289, 1250, 1015, 997, 956, 887, 837, 771, 752, 727, 659, 622, 611, 563, 547, 475, 435, 416, 382 cm^{-1} .

Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Zr}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ 8

Ausbeute: 0.11 g (28 %). Smp.: 205 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Zr}$ (516.06 g/mol): C, 39.9 (40.34); H, 7.13 (7.17); N, 5.12 (5.53); S, 5.86 (6.34) %. ^1H -NMR (300 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 0.24 (s, 18 H, SiMe_3), 2.17 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.70 ppm (s, 3 H, SMe). ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 1.94 (SiMe_3), 13.39 (SMe), 48.31 (C_5Me_5), 125.91 ppm (C_5Me_5).

ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2955, 2921, 2868, 2805, 2773, 2726, 1491, 1376, 1258, 1244, 1139, 1097, 1013, 992, 975, 937, 830, 795, 752, 677, 556, 481, 459, 425 cm^{-1} .

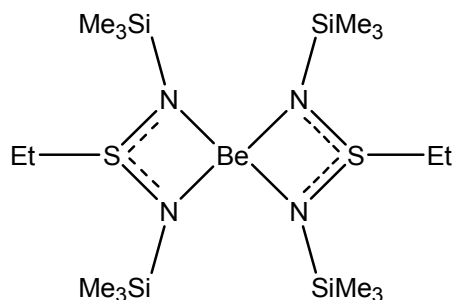
Darstellung von $\text{Cp}^*(\text{Cl})_2\text{Hf}[\text{Me}_3\text{SiNS}(\text{Me})\text{NSiMe}_3]$ **9**



Ausbeute: 0.14 g (32 %). Smp.: 215 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSi}_2\text{Hf}$ (606.10 g/mol): C, 33.50 (33.69); H, 6.14 (6.15); N, 4.69 (4.62); S, 5.35, (5.29) %. ^1H -NMR (300 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 0.24 (s, 18 H, SiMe_3), 2.22 (s, 15 H, C_5Me_5), 2.67 ppm (s, 3 H, SMe). ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25 °C): δ = 1.97 (SiMe_3), 13.08 (SMe), 48.15 (C_5Me_5), 123.70 ppm (C_5Me_5). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2957, 2908, 2811, 2124, 2040, 1495, 1437, 1374, 1258, 1244, 1088, 987, 938, 831, 791, 751, 654, 624, 569, 484, 449, 429, 393 cm^{-1} .

5.5.3. Berylliumamidinat- und -diimidosulfinatkomplexe

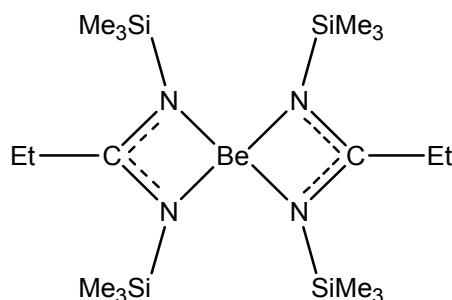
Darstellung von $[\text{EtS}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ 10



0.032 g (0.48 mmol) BeEt_2 wurde in 5 mL Pentan gelöst und auf eine Temperatur von -78°C gebracht. Anschließend wurde 0.20 g (0.96 mmol) $\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ hinzugespritzt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei 18°C wurden nach 24 h farblose Kristalle aus einer Pentanlösung isoliert.

Ausbeute: 0.21 g (91 %). Smp: 84.7°C (Zers.) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.29$ (s, 36 H, SiMe_3), 1.02 (t, 6 H, SCH_2CH_3), 2.30 ppm (sept, 4 H, SCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25°C): 2.29 (SiMe_3), 2.77 (SiMe_3), 4.79 (SCH_2CH_3), 56.07 ppm (SCH_2CH_3). $^9\text{Be-NMR}$ (42 MHz, C_6D_6 , 25°C) $\delta = 4.13$ ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu} = 2947, 2894, 1570, 1458, 1420, 1381, 1238, 1016, 907, 825, 761, 744, 719, 669, 635, 595, 545, 516, 469, 399\text{ cm}^{-1}$.

Darstellung von $[\text{EtC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Be}$ 11

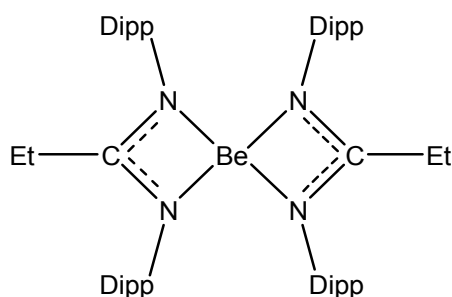


0.20 g (1.1 mmol) $(\text{SiMe}_3\text{N})_2\text{C}$ wurden in 5 mL Pentan gelöst und auf eine Temperatur von -78°C gebracht. Anschließend wurde 0.036 g (0.54 mmol) BeEt_2 hinzugespritzt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 0.22 g (91 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.22 (s, 36 H, SiMe_3), 1.10 (t, 6 H, CCH_2CH_3), 2.13 ppm (quart, 4 H, CCH_2CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 1.66 (SiMe_3), 12.56 (CCH_2CH_3), 31.25 (CCH_2CH_3), 185.66 ppm (NCN). $^9\text{Be-NMR}$ (42 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ = 5.22 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2954, 2897, 1468, 1374, 1381, 1304, 1253, 1245, 1234, 1120, 1072, 969, 907, 826, 752, 681, 614, 489, 467 cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{EtC}(\text{NDipp})_2]_2\text{Be}$ 12

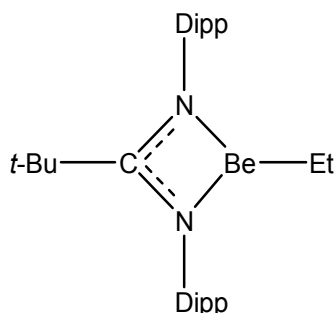


0.20 g (0.55 mmol) $(\text{DippN})_2\text{C}$ wurden in 5 mL Pentan gelöst und auf eine Temperatur von -78 °C gebracht. Anschließend wurde 0.018 g (0.28 mmol) BeEt_2 hinzugespritzt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt. Nach 24 h wurden bei 20 °C farblose Kristalle isoliert.

Ausbeute: 0.20 g (90 %). Smp: > 220 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.27 (t, 6 H, BeCH_2CH_3), 0.37 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (d, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.07 (quart, 4 H, BeCH_2CH_3), 3.11 (sept, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.93 (sept, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.92 (d, 2 H, *m-Ar*), 6.95 (d, 2 H, *m-Ar*), 7.07 (t, 4 H, *p-Ar*), 7.13 (d, 2 H, *m-Ar*), 7.15 ppm (d, 2 H, *m-Ar*). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 8.98 (CCH_2CH_3), 23.70 (CCH_2CH_3), 24.01 (CCH_2CH_3), 24.61 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.95 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.14 (CCH_2CH_3), 28.11 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.42 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 123.86 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 124.34 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 125.48 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 141.58 (*Ar*), 144.47 (*Ar*), 144.78 (*Ar*), 183.04 ppm (NCN). $^9\text{Be-NMR}$ (42 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ = 8.06 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3058, 2960, 2928, 2868, 1640,

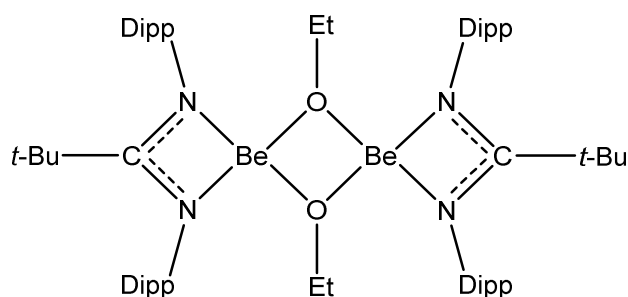
1582, 1473, 1420, 1381, 1361, 1314, 1253, 1240, 1215, 1185, 1100, 1070, 1045, 1017, 981, 932, 922, 885, 842, 795, 772, 740, 701, 603, 543, 499, 438, 410 cm^{-1} .

Darstellung von [*t*-BuC(NDipp)₂]BeEt 13



0.20 g (0.46 mmol) *t*-BuC(NDipp)₂H wurden in 15 mL Toluol gelöst und auf eine Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Anschließend wurde 0.032 g (0.46 mmol) BeEt₂ hinzugespritzt. Die Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach 24 h wurden bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle aus 1 mL Pentan isoliert.

Ausbeute: 0.18 g (87 %). Smp: $> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ = 0.35 (quart, 2 H, BeCH₂CH₃), 0.87 (s, 9 H, CMe₃), 1.29 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.34 (t, 3 H, BeCH₂CH₃), 3.50 (sept, 4 H, CH(CH₃)₂), 7.05-7.10 ppm (m, 6 H, Ar). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): 7.25 (BeCH₂CH₃), 16.09 (BeCH₂CH₃), 27.51 (CH(CH₃)₂), 34.26 (CH(CH₃)₂), 43.90 (CMe₃), 47.77 (CMe₃), 129.12 (Ar), 131.77 (Ar), 134.74 (Ar), 146.24 (Ar), 195.16 ppm (NCN). ⁹Be-NMR (42 MHz, C₆D₆, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ = 17.94 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3061, 2998, 2959, 2928, 2902, 2861, 2783, 1625, 1583, 1447, 1403, 1362, 1319, 1203, 1186, 1075, 1050, 1028, 986, 934, 838, 799, 754, 628, 423, 399 cm^{-1} .

Darstellung von [(*t*-BuC(N-Dipp)₂)BeOEt]₂ **14**

Farblose Kristalle konnten aus Ansatz **13** nach 7 Tagen bei 20 °C aus Pentan erhalten werden.

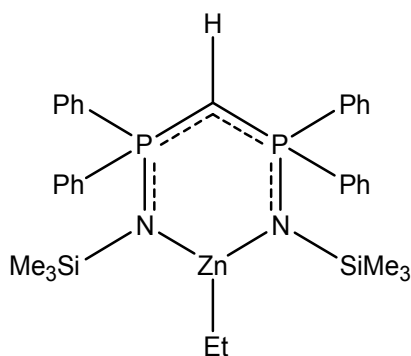
Smp: > 220 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.95 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.04 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.51 (t, 6 H, CCH₂CH₃), 3.74 (sept, 4 H, CH(CH₃)₂), 4.26 (quart, 4 H, CCH₂CH₃), 7.00-7.10 ppm (m, 6 H, Ar). ⁹Be-NMR (42 MHz, THF, 25 °C) δ = 3.62 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3062, 2960, 2928, 2868, 1656, 1613, 1585, 1460, 1433, 1393, 1383, 1362, 1320, 1244, 1211, 1182, 1172, 1138, 1111, 971, 933, 858, 797, 743, 692, 541, 476, 413 cm⁻¹.

5.5.4. Zinkbisiminophosphoranmethanidkomplexe

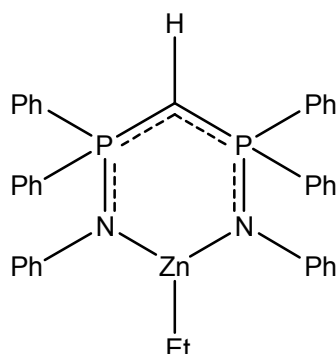
Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 15-17

$(\text{H}_2\text{C})(\text{PPh}_2\text{NR})_2$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ **15**, Ph **16**, Dipp **17**) (0.28 g **15**, **16**; 0.35 g **17**; 0.50 mmol) wurden bei Raumtemperatur in 15 mL Toluol gelöst. Dann wurde eine 1 M ZnEt_2 Lösung in Hexan (1.00 mL, 1.0 mmol) über eine Spritze hinzugegeben. Die Lösung wurde 15 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit kaltem Pentan gewaschen. Farblose Kristalle wurden von **15**, **16** aus einer THF-Lösung bei 20 °C und für **17** aus einer Toluollösung bei 0 °C innerhalb von 24 h isoliert.

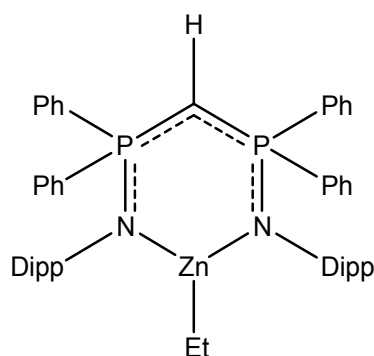
Darstellung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZnEt}$ **15**



Ausbeute: 0.25 g (78 %). Smp: > 220 °C (Zers.). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2\text{Zn}$ (652.23 g/mol): C, 60.65 (60.77); H, 6.69 (6.80); N, 4.23 (4.29). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.12 (s, 18 H, SiMe_3), 0.95 (quart, 2 H, ZnCH_2CH_3), 1.84 (t, 3 H, ZnCH_2CH_3), 1.93 (t, 1 H, PCHP), 6.69-7.07 (m, 12 H, Ph), 7.59-7.66 ppm (m, 8 H, $o\text{-Ph}_2\text{P}$). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 3.65 (t, SiMe_3), 4.01 (ZnCH_2CH_3), 13.86 (ZnCH_2CH_3), 28.20 (PCHP), 128.10 (quint, $o\text{-Ph}_P$), 130.41 (s, $p\text{-Ph}_P$), 131.76 (quint, $m\text{-Ph}_P$) 137.62 ppm (d, $i\text{-Ph}_P$). ^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 26.04 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3074, 3055, 3008, 2948, 2888, 2846, 1590, 1482, 1435, 1259, 1242, 1151, 1126, 1105, 1026, 999, 929, 827, 800, 764, 709, 691, 655, 614, 589, 544, 511, 497, 478, 449, 418, 395, 385 cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NPh})_2]\text{ZnEt}$ 16

Ausbeute: 0.28 g (85 %). Smp: > 220 °C (Zers.). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{Zn}$ (660.07 g/mol): C, 70.85 (70.96); H, 5.46 (5.50); N, 4.36 (4.42). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.28 (quart, 2 H, ZnCH_2CH_3), 1.83 (t, 1 H, PCHP), 1.86 (t, 3 H, ZnCH_2CH_3), 6.69-7.06 (m, 22 H, Ph), 7.58-7.65 ppm (m, 8 H, $o\text{-Ph}_2\text{P}$). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 1.24 (ZnCH_2CH_3), 13.99 (ZnCH_2CH_3), 23.75 (PCHP), 119.28 (s, $p\text{-Ph}_\text{N}$), 121.65 (dt, $p\text{-Ph}_\text{P}$), 128.41 (m, $m\text{-Ph}_\text{P}$), 128.66 (s, $m\text{-Ph}_\text{N}$), 129.05 (s, $o\text{-Ph}_\text{P}$), 130.88 (s, $o\text{-Ph}_\text{N}$), 132.32 (quint, $i\text{-Ph}_\text{P}$), 149.94 ppm (t, $i\text{-Ph}_\text{N}$). ^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 23.62 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3074, 3051, 2989, 2922, 2884, 2848, 1598, 1481, 1434, 1326, 1393, 1266, 1174, 1105, 1075, 1032, 998, 948, 877, 802, 781, 736, 687, 628, 606, 543, 521, 492, 464, 403 cm^{-1} .

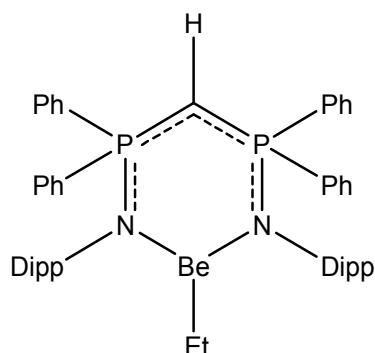
Darstellung von $[\text{HC}(\text{PPh}_2\text{NDipp})_2]\text{ZnEt}$ 17

Ausbeute: 0.35 g (84 %). Smp.: > 220 °C (Zers.). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{P}_2\text{Zn}$ (828.39 g/mol): C, 73.88 (73.94); H, 7.26 (7.30); N, 3.41 (3.38). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.31 (quart, 2 H, ZnCH_2CH_3), 0.65 (d,

12 H, CH(CH₃)₂), 0.93 (t, 3 H, ZnCH₂CH₃), 1.46 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.64 (s, 1 H, PCHP), 3.93 (sept, 4 H, CH(CH₃)₂), 6.92–7.10 (m, 18 H, Ph_H, C₆H₃*i*-Pr₂-2,6), 7.56–7.63 ppm (m, 8 H, Ph_H). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.81 (t, ZnCH₂CH₃), 12.55 (ZnCH₂CH₃), 23.03 (PCHP), 25.58 (CH(CH₃)₂), 28.96 (CH(CH₃)₂), 124.04 (m, *p*-Ph_P), 124.51 (m, *p*-Ph_N), 127.72 (quint, *m*-Ph_P), 128.35 (s, *m*-Ph_N), 130.43 (s, *o*-Ph_P), 132.88 (quint, *o*-Ph_N), 135.65 (d, *i*-Ph_P), 136.94 (d, *i*-Ph_P), 143.70 (t, *i*-Ph_N), 146.24 ppm (t, *i*-Ph_N). ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 28.86 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3077, 3051, 3024, 2961, 2945, 2882, 2850, 1588, 1481, 1455, 1431, 1318, 1247, 1186, 1099, 987, 931, 831, 795, 742, 708, 691, 599, 532, 515, 500, 451, 406, 378 cm⁻¹.

5.5.5. Berylliumbisiminophosphoranmethanid- und methadiidkomplexe

Darstellung von [HC(PPh₂NDipp)₂]BeEt 18



0.20 g (0.35 mmol) (H₂C)(PPh₂NDipp)₂ wurde in 15 mL Toluol bei –78 °C gelöst. 0.024 g (0.35 mmol) BeEt₂ wurden über eine Spritze zu der leicht orangenen Lösung hinzugegeben. Über Nacht wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit kaltem Pentan gewaschen. Farblose Kristalle konnten in 1 mL Toluol bei 20 °C innerhalb von 24 h isoliert werden.

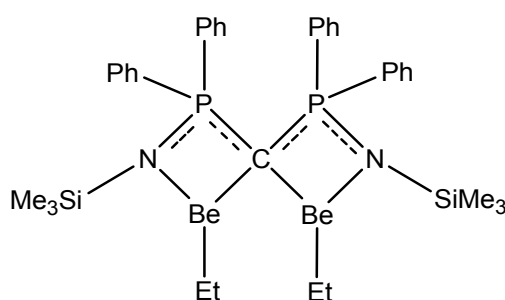
Ausbeute: 0.25 g (93 %). Smp: > 220 °C (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = –0.24 (quart, 2 H, BeCH₂CH₃), 0.48 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 0.50 (t, 3 H, BeCH₂CH₃), 1.02 (s, 1 H, PCHP), 1.48 (d, 12 H, CH(CH₃)₂), 3.78 (sept, 4 H, CH(CH₃)₂), 6.89–7.20 (m, 18 H, Ph₂P, C₆H₃*i*-Pr₂-2,6), 7.53–7.59 ppm (m, 8 H, *o*-Ph₂P). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): 11.30 (BeCH₂CH₃), 12.22 (BeCH₂CH₃),

23.31 (PCHP), 25.42 (CH(CH₃)₂), 29.26 (CH(CH₃)₂), 124.30 (m, *p*-Ph_P), 125.54 (m, *p*-Ph_N), 127.27 (m, *m*-Ph_P), 128.90 (m, *m*-Ph_N), 130.61 (s, *o*-Ph_N), 133.17 (t, *o*-Ph_P), 142.22 (t, *i*-Ph_P), 147.26 ppm (t, *i*-Ph_N). ⁹Be-NMR (42 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ = 15.62 ppm. ³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ = 29.95 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3052, 2961, 2946, 2924, 2865, 2846, 1588, 1576, 1456, 1382, 1361, 1316, 1238, 1177, 1097, 1042, 1027, 1008, 989, 949, 925, 892, 822, 803, 725, 691, 676, 607, 546, 501, 485, 450, 390 cm⁻¹.

Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 19-20

0.20 g (0.36 mmol **19**; 0.48 mmol **20**) (H₂C)(PPh₂NR)₂ (R = SiMe₃ **19**, Ph **20**) wurden in 15 mL Toluol gelöst und auf eine Temperatur von -78 °C gebracht. 0.048 g (0.72 mmol **19**) bzw. 0.064 g (0.96 mmol **20**) BeEt₂ wurden über eine Spritze in die Lösung gegeben. Über Nacht wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt mit kaltem Pentan gewaschen. Farblose Kristalle konnten in 1 mL Toluol bei 20 °C innerhalb von 24 h isoliert werden.

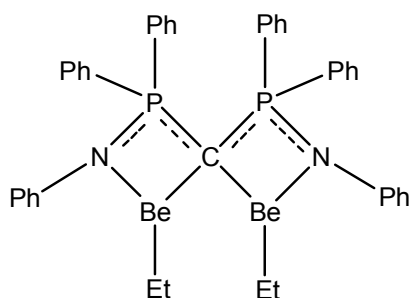
Darstellung von [C(PPh₂NSiMe₃)₂](BeEt)₂ **19**



Ausbeute: 0.21 g (90 %). Smp: > 220 °C (Zers.). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.10 (s, 36 H, SiMe₃), 0.55-0.74 (dq, 4 H, BeCH₂CH₃), 1.67 (t, 6 H, BeCH₂CH₃), 6.73-6.80 (m, 8 H, Ph), 6.87-6.94 (m, 4 H, Ph), 7.03-7.09 (m, 12 H, Ph), 7.18-7.26 (m, 8 H, Ph), 7.55-7.62 ppm (m, 8 H, *o*-Ph₂P). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): 2.95 (SiMe₃), 4.23 (BeCH₂CH₃), 12.18 (BeCH₂CH₃), 128.37-128.72 (m, *m*-Ph_P), 131.47 (*m*-Ph_N), 131.71 (*o*-Ph_P), 132.25-132.48 (dt, *o*-Ph_N), 134.73 (*i*-Ph_P), 135.88 ppm (*i*-Ph_N). ⁹Be-NMR (42 MHz, C₆D₆, 25 °C) δ = 0.93 ppm.

^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ = 28.06 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3058, 2955, 2932, 2894, 2854, 2838, 1590, 1482, 1454, 1435, 1408, 1309, 1245, 1227, 1191, 1133, 1111, 1083, 1026, 990, 955, 916, 833, 791, 770, 744, 721, 668, 621, 595, 564, 529, 507, 457, 427, 384 cm^{-1} .

Darstellung von $[\text{C}(\text{PPh}_2\text{NPh})_2](\text{BeEt})_2$ 20

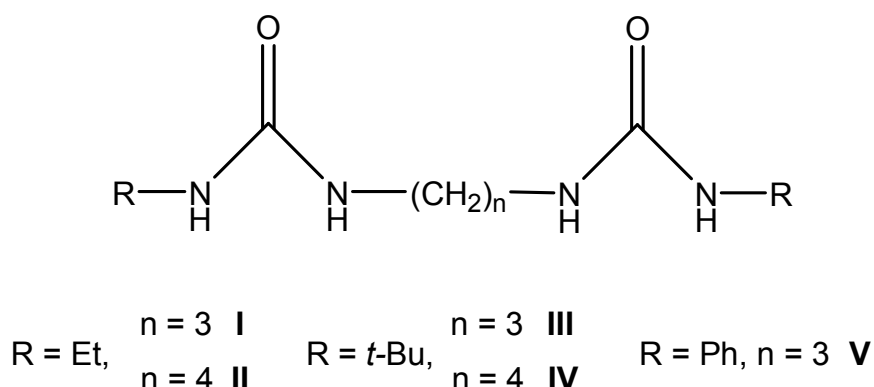


Ausbeute: 0.28 g (87 %). Smp: > 220 °C (Zers.). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 0.81-0.84 (dquart, 4 H, BeCH_2CH_3), 1.70 (t, 6 H, BeCH_2CH_3), 6.65-6.74 (m, 6 H, *Ph*), 6.86-7.00 (m, 12 H, *Ph*), 7.12 (m, 4 H, *Ph*), 7.56-7.64 ppm (m, 4 H, *o-Ph*₂P). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): 3.68 (BeCH_2CH_3), 11.98 (BeCH_2CH_3), 121.77 (t, *p-Ph*_P), 128.68 (*m-Ph*_P), 128.82-129.04 (dt, *m-Ph*_N), 129.66 (*o-Ph*_P), 132.00 (*o-Ph*_N), 132.76-132.94 (dt, *i-Ph*_P), 146.28 ppm (t, *i-Ph*_N). ^9Be NMR (42 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ = 19.23 ppm. ^{31}P -NMR (121 MHz, C_6D_6 , 25 °C) δ = 29.32 ppm. ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3054, 3034, 2924, 2887, 2850, 2775, 2717, 1592, 1572, 1486, 1434, 1310, 1274, 1141, 175, 1015, 980, 809, 788, 755, 740, 719, 690, 604, 561, 522, 504, 484, 448, 381 cm^{-1} .

5.6. Reaktivitätsstudien multidentater (CH₂)_n-verbrückter Ligandensysteme

5.6.1. α,ω -Bisharnstoffe

Die α,ω -Bisharnstoffe wurden nach einer Vorschrift von *Sita et al.*^[47] synthetisiert. Es wurden jeweils 25 mmol des Diamins mit 50 mmol des entsprechenden Isocyanates umgesetzt. Die Produkte konnten alle in sehr guten Ausbeuten als weiße Feststoffe isoliert werden.



I: Ausbeute: 5.12 g (95 %), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (m, 6 H, CH₂Me), 3.25 (m, 8 H, CH₂), 3.66 (m, 4 H, NCH₂), 4.20 (bs, 2 H, NH), 4.98 ppm (bs, 2 H, NH).

II: Ausbeute: 5.26 g (91 %), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (m, 6 H, CH₂Me), 3.26 (m, 8 H, CH₂), 3.71 (m, 4 H, NCH₂), 4.22 (bs, 2 H, NH), 4.99 ppm (bs, 2 H, NH).

III: Ausbeute: 6.75 g (99 %), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (d, 18 H, CMe₃), 1.61 (t, 2 H, CH₂), 3.22 (m, 4 H, NCH₂), 4.37 (bs, 1 H, NH), 4.52 (bs, 1 H, NH), 4.72 (bs, 1 H, NH), 4.97 ppm (bs, 1 H, NH).

IV: Ausbeute: 6.23 g (87 %), ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 1.33 (s, 18 H, CMe₃), 1.49 (m, 4 H, CH₂), 3.16 (q, 4 H, NCH₂), 4.37 (bs, 2 H, NH), 4.60 ppm (bs, 2 H, NH).

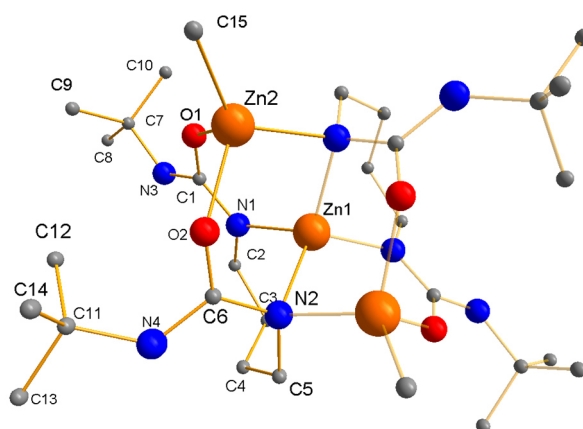
V: Ausbeute: 7.80 g (96 %), ¹H-NMR (300 MHz, DMSO, 25 °C): δ = 1.43 (m, 4 H, CH₂), 3.08 (m, 4 H, NCH₂), 6.11 (bs, 2 H, NH), 6.89 (t, 2 H, Ar), 7.20 (t, 4 H, Ar), 7.38 (d, 4 H, Ar), 8.38 ppm (bs, 2 H, NH).

5.6.2. Zinkbisharnstoffkomplexe

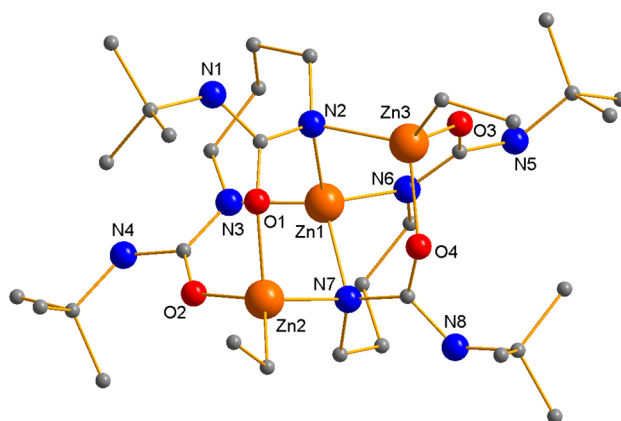
Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 21-23

In 10 mL Toluol wurden 0.2 g (0.7 mmol) 1,4-(*t*-BuNHCONH)₂-(CH₂)₄ vorgelegt. Bei –30 °C wurde zu der weißen Suspension ZnR₂ (R = Me **21**, 0.11 g; Et **22**, *n*-Pr **23**, 0.14 g; 1.1 mmol) hinzugegeben und es wurde 15 h gerührt. Das Lösungsmittel und der Überschuss an ZnR₂ wurden anschließend im Vakuum entfernt und das Produkt wurde als weißes Pulver isoliert. Von **21** wurden aus einer Et₂O/Fluorbenzol-Lösung bei –30 °C nach 5 Tagen Kristalle isoliert. Kristalle von **22-23** wurden nach 24 h bei 0 °C aus einer Et₂O/Toluol-Lösung erhalten.

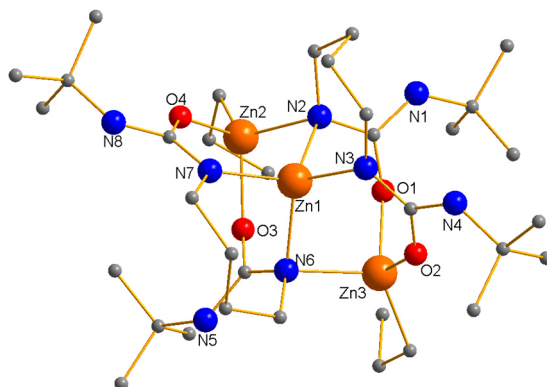
Darstellung von [(1,4-(*t*-BuNHCONH)₂-(CH₂)₄)₂(ZnMe)₂]₂Zn **21**



Ausbeute: 0.52 g (93 %). Smp.: 220 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₃₀H₆₂N₈O₄Zn₃ (795.09 g/mol): C, 44.80 (45.32); H, 7.99 (7.86); N, 13.95 (14.09) %. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = –1.03 (s, 6 H, ZnMe), 1.27 (s, 20 H, CMe₃, CH₂), 1.29 (s, 20 H, CMe₃, CH₂), 1.30-1.33 (m, 4 H, CH₂), 1.72 (t, 2 H, CH₂), 1.92 (t, 2 H, CH₂), 2.57 (t, 2 H, CH₂), 2.94-3.02 (m, 6 H, CH₂), 3.83 (s, 2 H, NH), 4.66 ppm (s, 2 H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = –20.53 (ZnMe), 27.29 (CH₂), 29.65 (CH₂), 29.84 (CH₂), 30.03 (CH₂), 47.79 (NCMe₃), 47.87 (NCMe₃), 50.38 (NCMe₃), 51.17 (NCMe₃), 161.96 (CO), 166.64 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3365, 2963, 2937, 2856, 1632, 1558, 1525, 1451, 1360, 1327, 1277, 1242, 1214, 1193, 1152, 1051, 972, 933, 786, 774, 749, 631, 453, 419 cm^{–1}.

Darstellung von [(1,4-(*t*-BuNHCONH)₂-(CH₂)₄)₂(ZnEt)₂]Zn 22

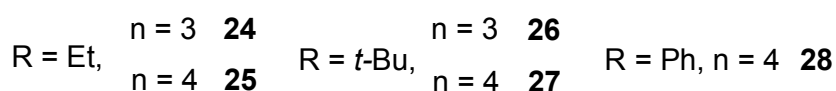
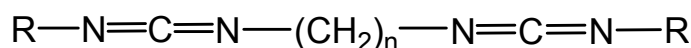
Ausbeute: 0.55 g (95 %). Smp.: > 220 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₃₂H₆₆N₈O₄Zn₃ (823.14 g/mol): C, 46.50 (46.69); H, 8.01 (8.08); N, 13.57 (13.61) %. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = −0.03 (quart, 4 H, ZnCH₂CH₃), 1.20 (t, 6 H, ZnCH₂CH₃), 1.27 (s, 18 H, CMe₃), 1.30 (s, 18 H, CMe₃), 1.30-1.33 (m, 4 H, CH₂), 1.70 (t, 2 H, CH₂), 1.90 (t, 2 H, CH₂), 2.56 (t, 2 H, CH₂), 2.98-3.02 (m, 6 H, CH₂), 3.83 (s, 2 H, NH), 4.66 ppm (s, 2 H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = −4.62 (ZnCH₂CH₃), 13.56 (ZnCH₂CH₃), 27.30 (CH₂), 29.43 (CH₂), 29.60 (CH₂), 30.02 (CH₂), 47.77 (NCMe₃), 48.00 (NCMe₃), 50.36 (NCMe₃), 51.13 (NCMe₃), 162.04 (CO), 166.78 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3444, 2996, 2963, 2929, 2835, 2803, 1581, 1514, 1486, 1441, 1392, 1355, 1336, 1312, 1271, 1239, 1211, 1138, 1119, 1078, 1056, 1044, 1020, 983, 932, 901, 831, 797, 645, 598, 578, 525, 434 cm^{−1}.

Darstellung von $[(1,4-(t\text{-BuNHCONH})_2-(\text{CH}_2)_4)_2(\text{Znn-Pr})_2]\text{Zn } 23$ 

Ausbeute: 0.56 g (95 %). Smp.: > 220 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}_3$ (849.18 g/mol): C, 48.03 (48.09); H, 8.04 (8.07); N, 13.15 (13.20) %. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 0.09 (t, 4 H, $\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.94 (t, 6 H, $\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.27 (s, 18 H, CMe_3), 1.29 (s, 18 H, CMe_3), 1.30-1.33 (m, 4 H, CH_2), 1.58 (sext, 4 H, $\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71 (t, 2 H, CH_2), 1.90 (t, 2 H, CH_2), 2.56 (t, 2 H, CH_2), 2.95-3.05 (m, 6 H, CH_2), 3.82 (s, 2 H, NH), 4.65 ppm (s, 2 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 7.83 ($\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.13 ($\text{ZnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.41 (CH_3), 27.30 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.58 (CH_2), 30.02 (CH_2), 47.81 (NCMe_3), 47.98 (NCMe_3), 50.33 (NCMe_3), 51.09 (NCMe_3), 161.97 (CO), 166.54 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3442, 2963, 2930, 2868, 2811, 1582, 1513, 1486, 1442, 1394, 1362, 1309, 1260, 1243, 1212, 1199, 1178, 1119, 933, 865, 796, 763, 699, 657, 643, 531, 502, 433, 384 cm^{-1} .

5.6.3. α,ω -Biscarbodiimide

Die α,ω -Biscarbodiimide wurden ebenfalls nach einer modifizierten Vorschrift von *Sita et al.*^[47] synthetisiert. Die Produkte wurden als viskose Flüssigkeiten isoliert. Die Ausbeuten sind auf die in Kapitel 5.6.1 eingesetzte Menge der α,ω -Bisharnstoffe bezogen.



Darstellung von (EtNCN)₂(CH₂)₃ 24. Ausbeute: 2.10 g (43 %). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.95 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.50 (quint, 2 H, CH₂), 2.92 (quart, 4 H, NCH₂), 3.09 ppm (t, 4 H, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 16.8 (CH₃) 33.0 (CH₂), 41.4 (CH₂CH₃), 43.9 (NCH₂), 140.4 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2972, 2933, 2871, 2115, 1692, 1631, 1574, 1518, 1489, 1451, 1433, 1403, 1375, 1335, 1308, 1281, 1200, 1131, 1087, 937, 887, 845, 785, 744, 697, 610, 500, 422 cm⁻¹.

Darstellung von (EtNCN)₂(CH₂)₄ 25. Ausbeute: 2.28 g (51 %). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.97 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.41 (m, 4 H, CH₂), 2.94 ppm (m, 8 H, NCH₂, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 16.9 (CH₃) 29.0 (CH₂), 41.4 (CH₂CH₃), 46.2 (NCH₂), 140.4 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2966, 2930, 2867, 2117, 1728, 1649, 1585, 1448, 1434, 1355, 1259, 1157, 1087, 1015, 912, 871, 798, 743, 696, 645, 610, 541, 500, 396 cm⁻¹.

Darstellung von (*t*-BuNCN)₂(CH₂)₃ 26. Ausbeute: 2.70 g (46 %). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.16 (s, 18 H, CMe₃) 1.56 (m, 2 H, CH₂), 3.12 ppm (m, 4 H, NCH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 31.5 (CH₂), 33.4 (NCMe₃), 44.1 (NCH₂), 54.8 NCMe₃), 139.8 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2952, 2902, 2107, 2061, 1642, 1459, 1392, 1365, 1334, 1309, 1245, 1186, 1083, 1018, 953, 918, 831, 792, 747, 679, 618, 566, 471, 440, 396 cm⁻¹.

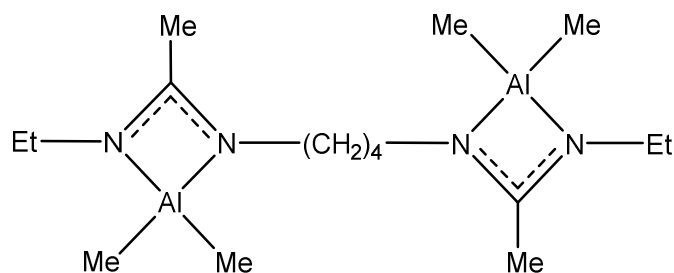
Darstellung von (t-BuNCN)₂(CH₂)₄ 27. Ausbeute: 2.62 g (48 %). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.17 (s, 18 H, CMe₃), 1.44 (m, 4 H, CH₂), 2.95 ppm (m, 4 H, NCH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 29.2 (CH₂), 31.5 (NCMe₃), 46.5 (NCH₂), 54.7 (NCMe₃), 139.9 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2968, 2930, 2868, 2106, 2061, 1461, 1392, 1365, 1351, 1272, 1237, 1187, 1092, 1015, 975, 922, 778, 671, 618, 541, 446, 386 cm⁻¹.

Darstellung von (PhNCN)₂(CH₂)₄ 28. Ausbeute: 1.96 g (28 %). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.80 (m, 4 H, CH₂), 3.49 (m, 4 H, NCH₂), 7.08 (m, 4 H, Ar) 7.28 ppm (t, 4 H, Ar). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 28.6 (CH₂), 46.1 (CH₂), 124.0 (Ar), 124.9 (Ar), 128.5 (Ar), 129.7 (Ar), 141.3 ppm (NCN).

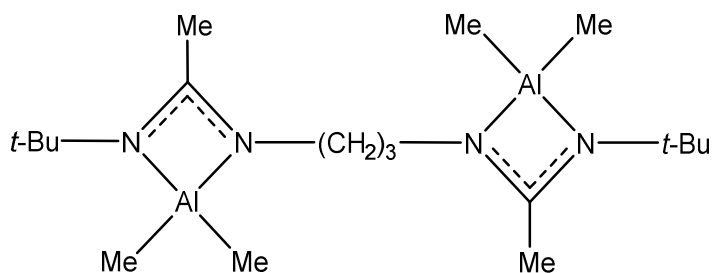
5.6.4. Dinukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe

Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 29-31

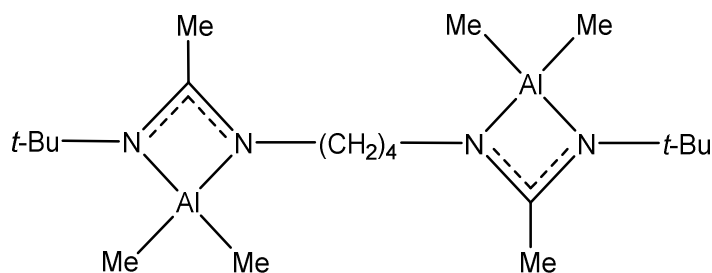
(RNCN)₂(CH₂)_n (R = Et, n = 3 **29**, 0.40 g; R = *t*-Bu, n = 3 **30**, 4 **31**, 0.44 g; 1.8 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde bei -78 °C eine 1 M AlMe₃-Lösung in Toluol (**29**, 1.84 mL; **30**, **31**, 1.76 mL; 3.6 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Alle flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt und **29-31** wurden durch Umkristallisation aus Hexan als farblose Feststoffe erhalten. Farblose Kristalle wurden bei -30 °C aus Hexan/Toluol erhalten.

Darstellung von [EtNC(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)₄ 29

Ausbeute: 0.50 g (80 %). Smp.: 81 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₁₆H₃₆Al₂N₄ (338.44 g/mol): H, 10.60 (10.72); C, 56.90 (56.78). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -0.76 (s, 12 H, AlMe₂), 1.10 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.48 (m, 4 H, CH₂), 1.98 (s, 6 H, CMe), 3.13 (m, 4 H, CH₂CH₃), 3.18 ppm (quart, 4 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -8.2 (AlMe₂), 12.3 (CH₃), 16.4 (CMe), 29.3 (CH₂), 40.4 (CH₂), 45.7 (CH₂), 178.2 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2974, 2926, 2886, 2817, 1625, 1528, 1466, 1389, 1243, 1184, 1156, 1105, 1054, 992, 932, 908, 827, 678, 621, 585, 524, 474, 417, 385 cm⁻¹.

Darstellung von [*t*-BuNC(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)₃ 30

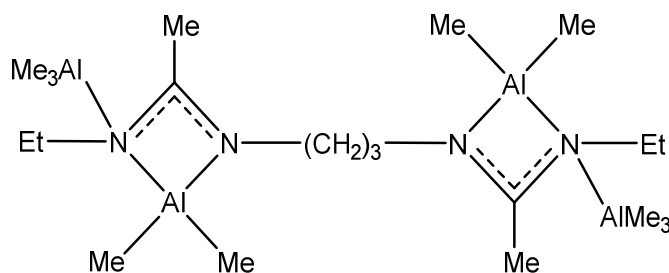
Ausbeute: 0.57 g (83 %). Smp.: 118 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₁₉H₄₂Al₂N₄ (380.52 g/mol): H, 10.78 (11.12); C, 60.30 (59.97). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -0.25 (s, 12 H, AlMe₂), 1.08 (s, 18 H, CMe₃), 1.52 (s, 6 H, CMe), 1.57 (t, 2 H, CH₂), 2.91 ppm (t, 4 H, NCH₂). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -9.6 (AlMe₂), 14.1 (CMe), 31.5 (NCMe₃), 33.3 (CH₂), 42.0 (NCH₂), 50.4 (NCMe₃), 173.9 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2966, 2928, 2885, 1653, 1606, 1492, 1452, 1415, 1362, 1334, 1314, 1265, 1221, 1182, 1095, 1028, 845, 794, 676, 589, 537, 434, 381 cm⁻¹.

Darstellung von [*t*-BuNC(Me)AlMe₂]₂(CH₂)₄ **31**

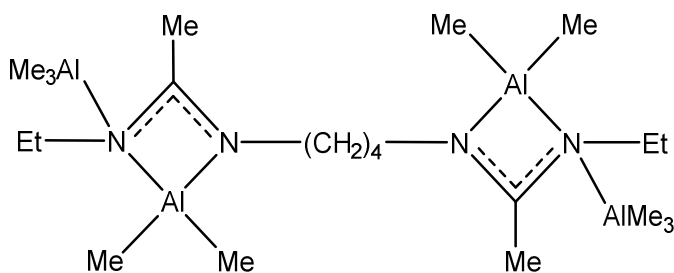
Ausbeute: 0.58 g (82 %). Smp.: 121.4 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₂₀H₄₄Al₂N₄ (394.55 g/mol): H, 10.9 (11.24); C, 59.00 (60.88). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -0.25 (s, 12 H, AlMe₂), 1.09 (s, 18 H, CMe₃), 1.44 (m, 4 H, NCH₂), 1.48 (s, 6 H, CMe), 2.79 ppm (m, 4 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -9.5 (AlMe₂), 14.0 (CMe), 29.8 (CH₂), 31.5 (NCMe₃), 44.3 (NCH₂), 50.3 (NCMe₃), 173.6 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2925, 2860, 1653, 1508, 1483, 1439, 1421, 1359, 1249, 1183, 1069, 1035, 1021, 820, 785, 685, 654, 623, 590, 556, 476, 442, 396 cm⁻¹.

5.6.5. Tetranukleare Aluminiumbisamidinatkomplexe**Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 32-35**

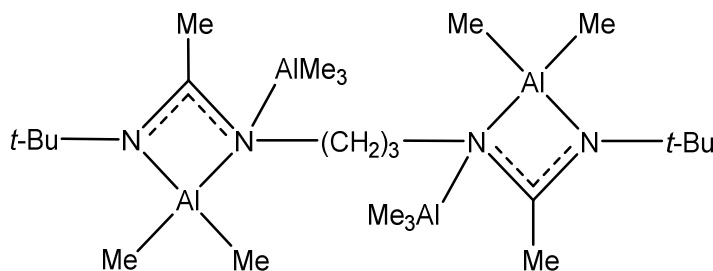
Eine AlMe₃-Lösung in Toluol (**32**, **33**, 3.68 mL; **34**, **35**, 3.52 mL; 7.2 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu (RNCN)₂(CH₂)_n (R = Et, n = 3, 4, **32**, **33**, 0.40 g; R = *t*-Bu, n = 3, 4, **34**, **35**, 0.44 g; 1.8 mmol), welches in 15 mL Hexan gelöst war, hinzugespritzt. Nach 15 min des Rührens, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Nach 12 h wurden bei -30 °C farblose Kristalle erhalten.

Darstellung von [EtN(AlMe₃)C(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)₃ 32

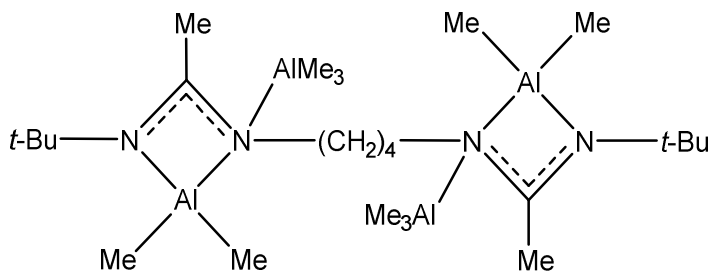
Ausbeute: 0.29 g (34 %). Smp.: 82 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₂₁H₅₂Al₄N₄ (468.58 g/mol): H, 10.90 (11.18); C, 53.48 (53.82). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -0.27 (bs, 30 H, AlMe), 0.91 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.33 (bs, 8 H, CH₂, CMe), 2.77 ppm (m, 8 H, CH₂CH₃, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -11.1 (AlMe), -7.0 (AlMe), 13.4 (CH₃), 15.9 (CH₃), 32.2 (CH₂), 41.5 (CH₂), 47.2 (CH₂), 179.6 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2962, 2920, 2884, 2820, 1663, 1620, 1524, 1437, 1342, 1260, 1176, 1121, 1083, 1025, 796, 727, 679, 616, 537, 511, 442, 392 cm⁻¹.

Darstellung von [EtN(AlMe₃)C(Me)NAlMe₂]₂(CH₂)₄ 33

Ausbeute: 0.77 g (89 %). Smp.: 84 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₂₂H₅₄Al₄N₄ (482.61 g/mol): H, 10.93 (11.28); C, 54.34 (54.75). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -0.67 (bs, 30 H, AlMe₂), 1.14 (t, 6 H, CH₂CH₃), 1.53 (m, 4 H, CH₂), 2.05 (s, 6 H, CMe), 3.15 (m, 4 H, CH₂CH₃), 3.18 ppm (q, 4 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -11.5 (AlMe), -7.6 (AlMe), 16.0 (CMe), 29.1 (CH₂), 30.4 (CH₃), 41.1 (CH₂), 46.3 (CH₂), 176.8 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2963, 2926, 2886, 2819, 1625, 1526, 1437, 1343, 1281, 1260, 1184, 1157, 1082, 1016, 857, 790, 744, 675, 538, 524, 496, 474, 385 cm⁻¹.

Darstellung von $[t\text{-BuN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_3$ 34

Ausbeute: 0.84 g (89 %). Smp.: 126.0 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{25}\text{H}_{60}\text{Al}_4\text{N}_4$ (524.69 g/mol): H, 11.33 (11.5); C, 55.97 (57.2). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -0.35 (s, 18 H, AlMe_3), -0.30 (s, 12 H, AlMe_2), 1.02 (s, 18 H, CMe_3), 1.59 (s, 6 H, CMe), 1.72 (quint, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.87 ppm (m, 4 H, CH_2). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -9.3 (AlMe_3), -6.6 (AlMe_2), 14.8 (CMe), 31.0 (CMe_3), 32.5 (CH_2), 43.1 (CH_2), 51.1 (CMe_3), 175.7 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2968, 2928, 2884, 2819, 1611, 1496, 1475, 1398, 1371, 1266, 1188, 1128, 1099, 1081, 1038, 988, 938, 915, 839, 798, 678, 618, 522, 436, 391 cm^{-1} .

Darstellung von $[t\text{-BuN}(\text{AlMe}_3)\text{C}(\text{Me})\text{NAlMe}_2]_2(\text{CH}_2)_4$ 35

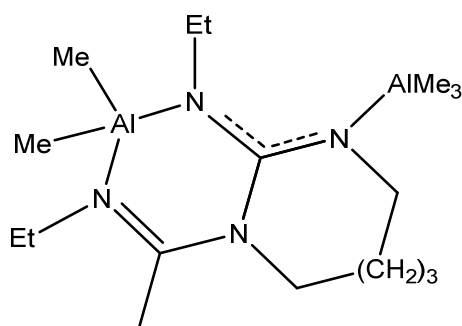
Ausbeute: 0.87 g (90 %). Smp.: 127.0 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{26}\text{H}_{62}\text{Al}_4\text{N}_4$ (538.72 g/mol): H, 11.41 (11.60); C, 58.05 (57.97). ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -0.35 (s, 18 H, AlMe_3), -0.26 (s, 12 H, AlMe_2), 1.04 (s, 18 H, CMe_3), 1.52 (m, 10 H, CH_2 , CCH_3), 2.79 ppm (m, 4 H, NCH_2). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = -9.1 (AlMe_3), -6.6 (AlMe_2), 15.1 (CMe), 29.4 (CH_2), 30.9 (NCMe_3), 45.6 (NCH_2), 51.4 (NCMe_3), 176.2 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2957, 2924, 2886, 2871, 2819, 1613, 1474, 1371, 1268, 1219, 1195, 1180, 1092, 1038, 982, 933, 845, 799, 682, 624, 595, 524, 483, 437, 394 cm^{-1} .

5.6.6. Zyklische Aluminiumbisamidinatkomplexe

Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 36-38

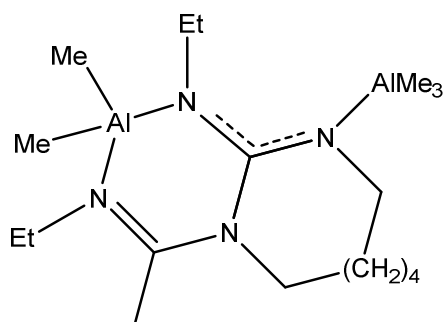
(RNCN)₂(CH₂)_n (R = Et, n = 3 **36**, 4 **37**, 0.40 g, 1.8 mmol; R = Ph, n = 4 **38**, 0.40 g, 1.4 mmol) wurde in 15 mL Toluol gelöst und es wurde auf 90 °C geheizt. Anschließend wurde eine AlMe₃-Toluol-Lösung (**36**, 1.76 mL, **37**, 1.84 mL, 3.6 mmol; **38**, 1.76 mL, 2.8 mmol) hinzugespritzt und 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Hexan/Toluol Gemisch aufgenommen. **36** und **37** wurden bei -30 °C nach 12 h als farblose Kristalle isoliert.

Darstellung von [EtNC(Me)N(CH₂)₃N(AlMe₃)CNEt]AlMe₂ **36**



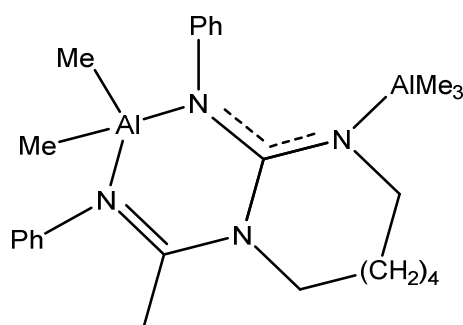
Ausbeute: 0.52 g (89 %). Smp.: 96 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₁₅H₃₄Al₂N₄ (324.42 g/mol): H, 10.32 (10.56); C, 55.18 (55.53). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -0.55 (s, 6 H, AlMe₂), -0.21 (s, 9 H, AlMe₃), 0.61 (t, 3 H, CH₂CH₃), 0.96 (s, 3 H, CMe), 1.04 (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.62 (quint, 2 H, CH₂), 2.64 (q, 2 H, CH₂), 2.74 (t, 2 H, CH₂), 3.07 (t, 2 H, CH₂), 3.67 ppm (q, 2 H, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = -11.1 (AlMe₃), -6.7 (AlMe₂), 14.6 (CH₃), 15.7 (CH₃), 16.2 (CH₃), 41.1 (CH₂), 41.5 (CH₂), 42.9 (CH₂), 44.7 (CH₂), 163.8 ppm (NCN), 165.3 (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2977, 2919, 2883, 2816, 1664, 1618, 1563, 1475, 1461, 1438, 1379, 1338, 1312, 1268, 1175, 1115, 1082, 1064, 1027, 983, 936, 921, 903, 876, 838, 800, 746, 670, 613, 577, 523, 398 cm⁻¹.

Darstellung von [EtNC(Me)N(CH₂)₄N(AlMe₃)CNEt]AlMe₂ 37



Ausbeute: 0.53 g (85 %). Smp.: 98 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) C₁₆H₃₆Al₂N₄ (338.44 g/mol): H, 10.54 (10.72); C, 56.35 (56.78). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -1.00 (s, 9 H, AlMe₃), -0.83 (s, 6 H, AlMe₂), 0.92 (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.22 (t, 3 H, CH₂CH₃), 1.76 (m, 4 H, CH₂), 2.47 (s, 3 H, CMe), 3.47-3.50 ppm (m, 6 H, CH₂CH₃, CH₂). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -11.5 (AlMe₃), -7.0 (AlMe₂), 15.0 (CH₃), 16.2 (CH₃), 17.6 (CH₃), 27.0 (CH₂), 27.6 (CH₂), 43.0 (CH₂), 43.7 (CH₂), 49.3 (CH₂), 52.0 (CH₂), 164.3 (NCN), 168.8 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 2966, 2923, 2884, 2816, 1657, 1616, 1559, 1449, 1376, 1341, 1324, 1265, 1183, 1116, 1064, 1038, 920, 871, 793, 678, 627, 588, 515, 441 cm⁻¹.

Darstellung von [PhNC(Me)N(CH₂)₄N(AlMe₃)CNPh]AlMe₂ 38



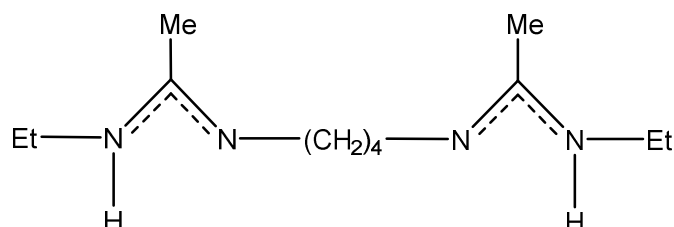
¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -1.38 (s, 6 H, AlMe₃), -1.07 (s, 9 H, AlMe₂), 1.85 (m, 4 H, CH₂), 2.32 (s, 3 H, CMe), 3.30 (m, 2 H, CH₂), 3.73 (m, 2 H, CH₂), 6.93 (t, 2 H, Ar), 6.96 (d, 2 H, Ar), 7.08 (t, 2 H, Ar), 7.24 (t, 2 H, Ar), 7.44 ppm (t, 2 H, Ar).

5.6.7. Alkolische Hydrolyse der Aluminiumbisamidinatkomplexe

Allgemeine experimentelle Vorschrift zur Darstellung von 39-41

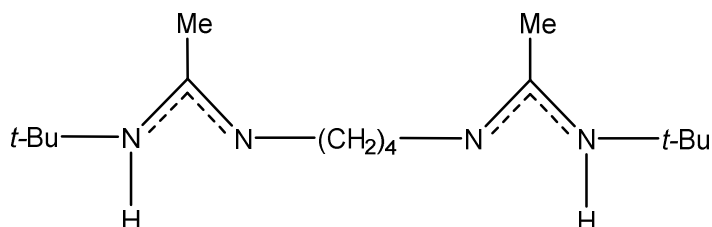
Bei Raumtemperatur wurden die Verbindungen **29**, **31**, **33**, **35** und **38** (1.0 mmol) in 5 mL Hexan gelöst und MeOH (0.20 mL, 5.0 mmol) hinzugeben. Dann wurde 30 min gerührt, das Lösungsmittel entfernt, CH₂Cl₂ hinzugegeben und filtriert. Die Liganden wurden als weiße Feststoffe isoliert, wobei aus **29** und **33** jeweils Verbindung **39** entstand sowie aus **31** und **35** jeweils Verbindung **40**.

Darstellung von [EtNC(Me)N]₂(CH₂)₄ **39**



Ausbeute: 0.03 g (15 %). Smp.: 84 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.10 (t, 6 H, CH₃), 1.55 (m, 4 H, CH₂), 1.81 (s, 6 H, CMe), 3.12 (m, 8 H, NCH₂, CH₂), 4.15 ppm (bs, 2 H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 16.27 (CH₂), 17.05 (CMe), 29.07 (CH₂), 30.09 (CH₃), 46.54 (CH₂), 155.96 ppm (NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3459, 2966, 2938, 2869, 1634, 1557, 1478, 1449, 1361, 1277, 1215, 1157, 1032, 938, 846, 773, 626, 460, 389 cm⁻¹.

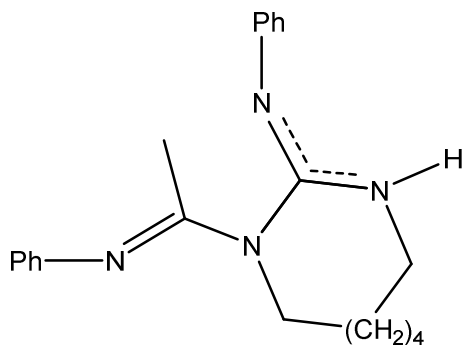
Darstellung von [t-BuNC(Me)N]₂(CH₂)₄ **40**



Ausbeute: 0.05 g (17 %). Smp.: 122 °C (Zersetzung). ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 1.31 (s, 18 H, CMe₃), 1.54 (m, 4 H, CH₂), 1.70 (s, 6 H, CMe), 3.10 (m, 4 H, NCH₂), 3.55 ppm (s, 2 H, NH). ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 17.00 (CMe), 29.26 (NCMe₃), 30.80 (CH₂), 49.62 (NCH₂), 50.95 (NCMe₃), 154.14 ppm

(NCN). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3445, 2932, 2831, 2801, 1652, 1498, 1447, 1385, 1357, 1288, 1258, 1222, 1190, 1060, 922, 806, 743, 656, 501, 401 cm^{-1} .

Darstellung von $\text{PhNC(Me)N(CH}_2)_4\text{N(H)CNPh 41}$



Ausbeute: 0.14 g (47 %). Smp.: 145.5 °C (Zersetzung). Elementaranalyse gefunden (berechnet) $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (306.41 g/mol): H, 7.18 (7.24); C, 74.37 (74.48). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 1.62 (m, 2 H, CH_2), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 2.09 (s, 3 H, CMe), 3.28 (m, 2 H, CH_2), 3.95 (m, 2 H, CH_2), 4.77 (s, 1 H, NH), 6.75 (d, 2 H, Ar), 6.88 (d, 2 H, Ar), 7.00 (m, 2 H, Ar), 7.21-7.34 ppm (t, 4 H, Ar). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 17.9 (CMe), 27.1 (CH_2), 29.5 (CH_2), 44.1 (CH_2), 45.7 (CH_2), 121.4 (Ar), 121.8 (Ar), 122.3 (Ar), 123.0 (Ar), 129.0 (Ar), 129.2 (Ar), 130.0 ppm (Ar). ATR-IR: $\tilde{\nu}$ = 3677, 2962, 2909, 2827, 2783, 1650, 1611, 1584, 1506, 1472, 1456, 1412, 1367, 1339, 1281, 1259, 1189, 1088, 1067, 1012, 928, 859, 794, 732, 692, 388 cm^{-1} .

6. Literaturverzeichnis

- [1] a) M. He, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2016**, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00373; b) T. Janes, M. Xu, D. Song, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 10672–10680; c) F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, C. Burschka, R. Tacke, *Organometallics* **2016**, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00204; d) C. Jiang, P. J. Young, C. B. Durr, T. F. Spilker, M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5836–5844; e) H. Wu, X. Zhou, E. E. Rodriguez, W. Zhou, T. J. Udovic, T. Yildirim, J. J. Rush, *J. Solid State Chem.* **2016**, 242, Part 1, 186–192; f) H. Yin, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 9813–9816; g) F. M. Mück, J. A. Baus, R. Bertermann, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 3240–3245; h) A. L. Görne, J. George, J. van Leusen, G. Dück, P. Jacobs, M. N. Chogondahalli, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6161–6168; i) M.-C. Kafentzi, M. Orio, M. Reglier, S. Yao, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess, A. J. Simaan, K. Ray, *Dalton Trans.* **2016**, DOI: 10.1039/C6DT02391F; j) E. A. Weerawardhana, A. Pena, M. Zeller, W.-T. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.06.039>; k) H. Benjamin, Y. Zheng, A. S. Batsanov, M. A. Fox, H. A. Al-Attar, A. P. Monkman, M. R. Bryce, *Inorg. Chem.* **2016**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01179; l) A. J. R. Wohlmuth Alves Santos, H. C. dos Santos Hackbart, G. X. Giacomini, P. Bersch, G. L. Paraginski, M. Hörner, *J. Mol. Struct.* **2016**, DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.07.021.
- [2] R. A. Maya, A. Maity, T. S. Teets, *Organometallics* **2016**, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00453.
- [3] S. B. Cortright, J. N. Coalter III, M. Pink, J. N. Johnston, *Organometallics* **2004**, 23, 5885–5888.
- [4] A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernandez-Galan, M. P. Montero-Rama, A. Ramos, E. Villasenor, R. S. Rojas, A. Rodriguez-Dieguez, *Dalton Trans.* **2016**, DOI: 10.1039/C6DT02913B.
- [5] W. Zheng, H. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2002**, 2787–2796.
- [6] T. Chlupatý, A. Růžicka, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 314, 103–113.
- [7] F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton, *Multiple bonds between metal atoms*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **2005**.
- [8] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757.

- [9] a) T. Nguyen, W. A. Merrill, C. Ni, H. Lei, J. C. Fettinger, B. D. Ellis, G. J. Long, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9255–9257, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9115–9117.
- [10] C. W. Hsu, J. S. K. Yu, C. H. Yen, G. H. Lee, Y. Wang, Y. C. Tsai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10081–10084, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933–9936.
- [11] Y. C. Tsai, H.-Z. Chen, C. C. Chang, J. S. K. Yu, G. H. Lee, Y. Wang, T. S. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12534–12535.
- [12] C. Jones, C. Schulten, R. P. Rose, A. Stasch, S. Aldridge, W. D. Woodul, K. S. Murray, B. Moubaraki, M. Brynda, G. La Macchia, L. Gagliardi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7542–7546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7406–7410.
- [13] F. R. Wagner, A. Noor, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 529–536.
- [14] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7649–7964.
- [15] a) S. Seppälä, J. Niinistö, T. Blanquart, M. Kaipio, K. Mizohata, J. Räsänen, C. Lansalot-Matras, W. Noh, M. Ritala, M. Leskelä, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5440–5449; b) S. B. Kim, C. Yang, T. Powers, L. M. Davis, X. Lou, R. G. Gordon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10228–10233; c) S. B. Kim, C. Yang, T. Powers, L. M. Davis, X. Lou, R. G. Gordon, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10384–10389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10228–10233.
- [16] a) J. A. Ma, D. Cahard, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4666–4683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4566–4583; b) F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *318*, 29–130.
- [17] a) T. Elkin, M. S. Eisen, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 82–95; b) T. Holtrichter-Rößmann, I. Häger, C.-G. Daniliuc, R. Fröhlich, K. Bergander, C. Troll, B. Rieger, R. S. Rojas, E.-U. Würthwein, *Organometallics* **2016**, *35*, 1906–1915; c) W. Li, F. Su, S. Yuan, X. Duan, S. Bai, D. Liu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 40741–40749.
- [18] R. J. Schwamm, M. P. Coles, *Organometallics* **2013**, *32*, 5277–5280.
- [19] C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7158–7162.
- [20] J. Hong, L. Zhang, K. Wang, Z. Chen, L. Wu, X. Zhou, *Organometallics* **2013**, *32*, 7312–7322.
- [21] C. Lichtenberg, M. Adelhardt, M. Wörle, T. Büttner, K. Meyer, H. Grützmacher, *Organometallics* **2015**, *34*, 3079–3089.

- [22] S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274–289.
- [23] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, D. Rathmann, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2005**, 2497–2499.
- [24] S. Schmidt, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Organometallics* **2010**, *29*, 6097–6103.
- [25] a) D. A. Kissounko, M. V. Zabalov, G. P. Brusova, D. A. Lemenovskii, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *75*, 351–374; b) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 219–300.
- [26] R. J. Schwamm, B. M. Day, N. E. Mansfield, W. Knowelden, P. B. Hitchcock, M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14302–14314.
- [27] S. Schulz, M. Münch, U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, *634*, 2221–2225.
- [28] M. Krasnopolski, C. G. Hrib, R. W. Seidel, M. Winter, H.-W. Becker, D. Rogalla, R. A. Fischer, F. T. Edelmann, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 286–296.
- [29] M. V. Yakovenko, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *Russ. Chem. B.* **2013**, *62*, 1772–1776.
- [30] a) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzs, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5182–5197; b) D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27*, 6178–6187; c) J. Li, J. Shi, H. Han, Z. Guo, H. Tong, X. Wei, D. Liu, M. F. Lappert, *Organometallics* **2013**, *32*, 3721–3727; d) S. Gong, H. Ma, J. Huang, *Dalton Trans.* **2009**, 8237–8247; e) J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943; f) S. Bhadra, M. Akakura, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15612–15615; g) B. Wurster, D. Grumelli, D. Hötger, R. Gutzler, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3623–3626.
- [31] a) H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Chem. Commun.* **2002**, 958–959; b) J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu, *Dalton Trans.* **2002**, 1401–1405; c) H. Noss, M. Oberthür, C. Fischer, W. P. Kretschmer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2283–2288; d) W. S. Tay, X. Y. Yang, Y. Li, S. A. Pullarkat, P. H. Leung, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 75951–75959.
- [32] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, L. Hong, Z. Chen, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5715–5722.
- [33] S. Sun, Q. Sun, B. Zhao, Y. Zhang, Q. Shen, Y. Yao, *Organometallics* **2013**, *32*, 1876–1881.
- [34] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1122–1231.

- [35] J. R. Hagadorn, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1813–1815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1729–1731.
- [36] C.-T. Chen, L. H. Rees, A. R. Cowley, Green, M. L. H., *Dalton Trans.* **2001**, 1761–1767.
- [37] H. A. Jenkins, D. Abeysekera, D. A. Dickie, J. A. Clyburne, *Dalton Trans.* **2002**, 3919–3922.
- [38] A. J. Kraft, *Perkin Trans.* **1999**, 705–714.
- [39] B. Gutschank, S. Schulz, M. Marcinkowski, G. Jansen, H. Bandmann, D. Bläser, C. Wölper, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11051–11055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10893–10897.
- [40] A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8958–8977.
- [41] S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, W.-Y. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4903–4907.
- [42] J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 178–187.
- [43] I. S. R. Karmel, T. Elkin, N. Fridman, M. S. Eisen, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 11376–11387.
- [44] J. W. Kuo, D. A. Swann, G. D. Prestwich, US 5356883 A, **1994**.
- [45] T. Yasumoto, T. Kataoka, E. Naito, JP 42005112 B, **1967**.
- [46] K. K. Sadozai, T. B. Gooding, K. Bui, C. H. Sherwood, US 20050136122 A1, **2005**.
- [47] W. Zhang, L. R. Sita, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 439–447.
- [48] Y. Zhang, *Cholesteric Gels from Helical Polyguanidines and Cyclopolymerization of 1,2-Dicarbodiimides*, Dissertation, North Carolina State University, S. 74, **2008**.
- [49] E. L. Lawton, US 3972933, **1974**.
- [50] J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fettingner, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, *18*, 5729–5732.
- [51] J. Wei, W. Hwang, W. Zhang, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2132–2135.

- [52] U. Wannagat, H. Kuckertz, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 117–118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 113.
- [53] J. K. Brask, T. Chivers, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4082–4098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3960–3976.
- [54] C. P. Warrens, J. D. Woollins, M. Witt, H. W. Roesky, *Inorg. Syntheses* **1989**, 43–47.
- [55] B. Wrackmeyer, U. Klaus, W. Milius, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 327–335.
- [56] T. Minami, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1210–1215.
- [57] K. Vrieze, G. van Knoten, *J. Roy. Neth. Chem. Soc.* **1980**, 99, 145–153.
- [58] M. M. Meinholz, S. K. Pandey, S. M. Deuerlein, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1662–1671.
- [59] T. Schulz, S. Deuerlein, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 2178–2184.
- [60] R. Fleischer, D. Stalke, *Organometallics* **1998**, 17, 832–838.
- [61] T. Gehrmann, M. Kruck, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2397–2399.
- [62] D. Stalke, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9559–9573.
- [63] J. Konu, A. Maaninen, K. Paananen, P. Ingman, R. S. Laitinen, T. Chivers, J. Valkonen, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1430–1435.
- [64] R. Jones, D. J. Williams, P. T. Wood, J. Woollins, *Polyhedron* **1989**, 8, 91–96.
- [65] A. Gieren, T. Hübner, J. Wu, M. Herberhold, W. Bühlmeier, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 329, 105–114.
- [66] D. Kottmair-Maieron, R. Lechler, J. Weidlein, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 593, 111–123.
- [67] P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3616–3622.
- [68] M. Bayram, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, 34, 3421–3427.
- [69] O. I. Guzyr, L. N. Markovskii, M. I. Povolotskii, H. W. Roesky, A. N. Chernega, E. B. Rusanov, *J. Mol. Struct.* **2006**, 788, 89–92.

- [70] F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 127–145.
- [71] a) M. M. Meinholz, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4578–4584; b) M. M. Meinholz, M. Klemmer, E. Kriemen, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9415–9422.
- [72] B. Walfort, A. P. Leedham, C. A. Russell, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5668–5674.
- [73] D. Hänssgen, M. Kumpel, M. Nieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 745–750.
- [74] S. Schulz, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, 638, 1705–1710.
- [75] S. Schulz, S. Schmidt, D. Bläser, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4157–4160.
- [76] S. Schmidt, R. Schäper, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics* **2011**, 30, 1073–1078.
- [77] F. Bottomley, Magill, C. Philippe., B. Zhao, *Organometallics* **1991**, 10, 1946–1954.
- [78] K. Kaleta, M. Kessler, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3388–3393.
- [79] K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 611–617.
- [80] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 320, 37–45.
- [81] a) R. Olejník, M. Bílek, Z. Růžicková, Z. Hošťálek, J. Merna, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 794, 237–246; b) N. Arnold, S. Mozo, U. Paul, U. Radius, H. Braunschweig, *Organometallics* **2015**, 34, 5709–5715.
- [82] R. Hasselbring, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, A. Herzog, *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, 619, 1543–1550.
- [83] F. Kraus, S. A. Baer, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 4184–4190.
- [84] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Organometallics* **2015**, 34, 653–662.

- [85] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, 633, 2262–2267.
- [86] D. Naglav, A. Neumann, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3889–3891.
- [87] D. Naglav, B. Tobey, A. Neumann, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2015**, 34, 3072–3078.
- [88] D. Naglav, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1241–1249.
- [89] D. Naglav, M. R. Buchner, G. Bendt, F. Kraus, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10718–10733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10562–10576.
- [90] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, J. K. Schuster, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 890–894.
- [91] M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4688–4696.
- [92] R. Fleischer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2413–2419.
- [93] T. Eisenmann, J. Khanderi, S. Schulz, U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2008**, 634, 507–513.
- [94] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662–2672.
- [95] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, D. J. MacDougall, M. F. Mahon, I. Mallov, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13408–13418.
- [96] J. A. Schmidt, J. Arnold, *Organometallics* **2002**, 21, 2306–2313.
- [97] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 635–646; b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353–1406; c) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova and L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437–472.
- [98] a) M. Demange, L. Boubekour, A. Auffrant, N. Mezailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745–1754; b) A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1950**, 426–437.
- [99] F. L. Lin, H. M. Hoyt, H. van Halbeek, R. G. Bergman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2686–2695.
- [100] R. Appel, I. Ruppert, *Z. anorg. allg. Chem.* **1974**, 406, 131–144.
- [101] a) S. T. Liddle, D. P. Mills, A. J. Wooles, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2164; b) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1252–1267; c) T. K. Panda, P. W.

- Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2782; d) Z.-X. Wang, C.-Y. Qi, *Organometallics* **2007**, 26, 2243–2251; e) A. J. Wooles, M. Gregson, O. J. Cooper, A. Middleton-Gear, D. P. Mills, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2011**, 30, 5314–5325; f) C. P. Sindlinger, A. Stasch, L. Wesemann, *Organometallics* **2014**, 33, 322–328; g) C. V. Cárdenas, Hernández, Miguel Ángel Muñoz, J.-M. Grévy, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6441; h) R. G. Cavell, R. P. Kamalesh-Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805–5806; i) W. Darwish, E. Seikel, R. Kasmaker, K. Harms, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1787–1794; j) M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745–1754; k) M. Findlater, N. J. Hill, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2008**, 4419–4423; l) R. P. Kamalesh-Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2001**, 20, 1451–1455; m) B. Murugesapandian, M. Kuzdrowska, M. T. Gamer, L. Hartenstein, P. W. Roesky, *Organometallics* **2013**, 32, 1500–1506; n) L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14676–14684; o) A. T. Normand, A. Massard, P. Richard, C. Canovas, C. Balan, M. Picquet, A. Auffrant, P. Le Gendre, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15098–15110.
- [102] a) X. X. Zheng, C. Zhang, Z. X. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 783, 105–115; b) J. Jenter, P. W. Roesky, N. Ajellal, S. M. Guillaume, N. Susperregui, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4629–4638; c) M. Kuzdrowska, L. Annunziata, S. Marks, M. Schmid, C. G. Jaffredo, P. W. Roesky, S. M. Guillaume, L. Maron, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9352.
- [103] S. Schulz, S. Gondzik, D. Schuchmann, U. Westphal, L. Dobrzycki, R. Boese, S. Harder, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7757–7759.
- [104] S. Schulz, R. Schäper, D. Bläser, C. Wölper, *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, 638, 2102–2105.
- [105] S. Marks, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7230–7235.
- [106] A. Kasani, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 3775–3777.
- [107] M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2002**, 4694–4702.
- [108] M. Bayram, S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, 642, 847–852.
- [109] S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2006**, 25, 394–402.
- [110] P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 601–604.

- [111] O. J. Cooper, A. J. Wooles, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5702–5705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5570–5573.
- [112] M. Bayram, D. Naglav, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2016**.
- [113] T. Bollwein, M. Westerhausen, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch. Teil B* **2003**, 493–495.
- [114] J. Guo, J.-S. Lee, M.-C. Foo, K.-C. Lau, H.-W. Xi, K. H. Lim, C.-W. So, *Organometallics* **2010**, 29, 939–944.
- [115] C. P. Sindlinger, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 14334–14345.
- [116] R. G. Cavell, K. Aparna, R. P. Kamalesh-Babu, Q. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 137–143.
- [117] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvel, D. A. Lightner, *Spektroskopie. Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Pearson, München, **2012**.
- [118] A. J. Wooles, O. J. Cooper, J. McMaster, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Organometallics* **2010**, 29, 2315–2321.
- [119] V. H. Gessner, J. Becker, K.-S. Feichtner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 1841–1859.
- [120] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh-Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 158–169.
- [121] J. G. Kennemur, B. M. Novak, *Polymer* **2011**, 52, 1693–1710.
- [122] C. G. Overberger, G. Montaudo, S. Ishida, *J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, 7, 35–46.
- [123] P. A. Yonova, I. P. Ionov, *Dokl. Bulg. Akad. Nauk.* **1999**, 52, 53–56.
- [124] C. Airoidi, A. P. Chagas, F. P. Assuncao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1823–1826.
- [125] A. Bittner, D. Maennig, H. Noeth, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, 41 B, 587–591.
- [126] I. Carreira-Barral, T. Rodríguez-Blas, C. Platas-Iglesias, A. de Blas, D. Esteban-Gómez, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2554–2568.
- [127] S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371–4376.

- [128] M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1535–1537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1512–1514.
- [129] M. S. Khalaf, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2008**, 4288–4295.
- [130] Q. Su, P. Li, M. He, Q. Wu, L. Ye, Y. Mu, Y. Ma, *C. R. Chim.* **2014**, *17*, 377–385.
- [131] Y. Lei, F. Chen, Y. Luo, P. Xu, Y. Wang, Y. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *368*, 179–186.
- [132] Z. Lu, N. J. Hill, M. Findlater, A. H. Cowley, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1316–1322.
- [133] S. Bamber, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2001**, *20*, 782–785.
- [134] a) T. Chlupatý, M. Bílek, J. Moncol', Z. Růžicková, A. Růžicka, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *786*, 48–54; b) M. P. Coles, C. D. Swenson, Jordan, R. F., *Organometallics* **1997**, *16*, 5183–5194.
- [135] M. Bayram, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Organometallics* **2014**, *33*, 2080–2087.
- [136] F. Qian, K. Liu, H. Ma, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8071–8083.
- [137] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young Jr., *Organometallics* **1998**, *17*, 4042–4048.
- [138] A. M. Martins, J. R. Ascenso, de Azevedo, Cristina G., A. R. Dias, Duarte, M. Teresa, da Silva, João F., L. F. Veiros, S. S. Rodrigues, *Organometallics* **2003**, *22*, 4218–4228.
- [139] S. Tanaka, A. Yagyu, M. Kikugawa, M. Ohashi, T. Yamagata, K. Mashima, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3693–3709.
- [140] M. K. Wiedmann, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5382–5391.
- [141] S. Ebenezer, P. T. Muthiah, *Acta Cryst. Section E* **2010**, *66*, 2574.
- [142] E. Bulatov, T. Chulkova, M. Haukka, *Acta Cryst. Section E* **2014**, *70*, 162.
- [143] K. Balasubramani, P. T. Muthiah, D. E. Lynch, *Chem. Centr. J.* **2007**, *1*, 1–10.
- [144] H. Meier, B. Zeeh, M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2012**.

- [145] M. Otto, *Analytische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2011**.
- [146] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [147] C. H. Wolf, H. Hacken, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer, Berlin, **2002**.
- [148] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 467–473.
- [149] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122.
- [150] C. P. Warrens, J. D. Woollins, M. Witt, H. W. Roesky, *Inorg. Syntheses* **1989**, 25, 43–47.
- [151] M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *Organometallics* **1989**, 8, 476–482.
- [152] G. H. Llinás, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37–40.
- [153] R. Blom, J. Boersma, P. H. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. V. Volden, W. Weidlein, *Acta Chem. Scand. A* **1986**, 40, 113–120.
- [154] H. Gilman, F. Schulze, *Chem. Commun.* **1927**, 2663–2669.

7. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
Bn	Benzyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
Dipp	2,6- <i>i</i> -Pr ₂ C ₆ H ₃
dquart	Dublett von Quartetts
δ	chemische Verschiebung
Et	Ethyl
h	Stunde
Htbo	1,4,6-triazabicyclo[3.3.0]oct-4-ene
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
M	Metall
m	Multiplett
Me	Methyl
META	{[DippNC(Me)C(H)C(Me)N]} ₂ - <i>m</i> -phenylen
min	Minuten
mL	Milliliter
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
Piso	[DippNC(<i>t</i> -Bu)NDipp]
ppm	parts per million
q	Quartett
quint	Quintett

R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
Tp	1-Trispyrazolylborat
trop	5H-dibenzo[a,d]-cyclo-hepten-5-yl
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	tertiär-Butyl
z. B.	zum Beispiel
Ø	Durchschnitt

8. Kristallographischer Anhang

Die in dieser Dissertation beschriebenen kristallographischen Strukturdaten sind in der CSD Datenbank (Cambridge Structural Database) hinterlegt. Die Daten sind frei zugänglich.

[MeZnN(SiMe₃)S(Me)NSiMe₃]₂ 1

Empirical formula	C ₁₆ H ₄₈ N ₄ S ₂ Si ₄ Zn ₂
<i>M</i>	603.80
Crystal size [mm]	0.38 × 0.13 × 0.03
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	20.3278(10)
<i>b</i> [Å]	9.5548(5)
<i>c</i> [Å]	17.8848(9)
α [°]	90
β [°]	113.673(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3181.4(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.261
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1.800
Transmissions	0.75/0.53
<i>F</i> (000)	1280
Index ranges	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
θ_{\max} [°]	29.62
Reflections collected	62432
Independent reflections	8879
<i>R</i> _{int}	0.0248
Refined parameters	253
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0224
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0625
GooF	1.089
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.522/-0.243

{Me₃SiNS[N(SiMe₃)SNSiMe₃]N(SiMe₃)Zn}₂ 2

Empirical formula	C ₂₄ H ₇₂ N ₈ S ₄ Si ₈ Zn ₂
<i>M</i>	956.59
Crystal size [mm]	0.120 × 0.100 × 0.050
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P b c a</i>
<i>a</i> [Å]	19.1987(9)
<i>b</i> [Å]	12.6735(7)
<i>c</i> [Å]	20.0406(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	4876.2(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.303
μ (MoK α [mm ⁻¹])	1.379
Transmissions	0.75/0.66
<i>F</i> (000)	2032
Index ranges	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 21
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
θ_{max} [°]	33.206
Reflections collected	101171
Independent reflections	9335
<i>R</i> _{int}	0.0656
Refined parameters	289
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0371
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0880
GooF	1.037
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.940/-0.439

Cp*(Me)₂Ti[Me₃SiNS(Me)NSiMe₃] 3

Empirical formula	C ₁₉ H ₄₂ N ₂ S Si ₂ Ti
<i>M</i>	434.68
Crystal size [mm]	0.263 × 0.241 × 0.114
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	11.3854(4)
<i>b</i> [Å]	14.7262(5)
<i>c</i> [Å]	15.4913(6)
α [°]	90
β [°]	104.841(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2510.68(16)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.150
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.525
Transmissions	0.75/0.68
<i>F</i> (000)	944
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 23
θ_{\max} [°]	32.574
Reflections collected	48918
Independent reflections	8976
<i>R</i> _{int}	0.0292
Refined parameters	240
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0323
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0873
GooF	1.042
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.512/-0.316

Cp*(Me)₂Zr[Me₃SiNS(Me)NSiMe₃] 4

Empirical formula	C ₁₉ H ₄₂ N ₂ S Si ₂ Zr
<i>M</i>	478.00
Crystal size [mm]	0.318 × 0.135 × 0.092
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.9025(5)
<i>b</i> [Å]	15.0072(6)
<i>c</i> [Å]	15.5883(7)
α [°]	90
β [°]	94.962(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2540.94(19)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.250
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.615
Transmissions	0.75/0.48
<i>F</i> (000)	1016
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
θ_{\max} [°]	33.140
Reflections collected	35710
Independent reflections	9637
<i>R</i> _{int}	0.0558
Refined parameters	240
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0366
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1027
GooF	1.054
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1.455/-0.681

Cp*(Me)₂Hf[Me₃SiNS(Me)NSiMe₃] 5

Empirical formula	C ₁₉ H ₄₂ N ₂ S Si ₂ Hf
<i>M</i>	565.27
Crystal size [mm]	0.288 × 0.118 × 0.095
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.9158(6)
<i>b</i> [Å]	15.0306(8)
<i>c</i> [Å]	15.5244(8)
α [°]	90
β [°]	95.281(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2536.3(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.480
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	4.295
Transmissions	0.75/0.47
<i>F</i> (000)	1144
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 22
θ_{\max} [°]	33.166
Reflections collected	55600
Independent reflections	9363
<i>R</i> _{int}	0.0233
Refined parameters	240
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0210
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0458
GooF	1.072
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1.532/-0.787

[Me₃SiN)₂S(Me)Li(THF)]₂ 6

Empirical formula	C ₂₂ H ₅₈ Li ₂ N ₄ O ₂ S ₂ Si ₄
<i>M</i>	601.08
Crystal size [mm]	0.266 × 0.216 × 0.124
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	9.9253(5)
<i>b</i> [Å]	10.4660(5)
<i>c</i> [Å]	10.4830(5)
α [°]	62.694(2)
β [°]	73.265(2)
γ [°]	67.081(2)
<i>V</i> [Å ³]	883.24(8)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.130
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.310
Transmissions	0.75/0.67
<i>F</i> (000)	328
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 14
	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 14
θ_{max} [°]	30.566
Reflections collected	23655
Independent reflections	5227
<i>R</i> _{int}	0.0224
Refined parameters	170
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0238
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0676
GooF	1.076
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.488/-0.344

[EtR(NSiMe₃)₂]₂Be 10

Empirical formula	C ₁₆ H ₄₆ Be N ₄ S ₂ Si ₄
<i>M</i>	480.06
Crystal size [mm]	0.288 × 0.237 × 0.134
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	20.0458(16)
<i>b</i> [Å]	9.0862(7)
<i>c</i> [Å]	17.6799(14)
α [°]	90
β [°]	116.523(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2881.3(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.107
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.361
Transmissions	0.75/0.69
<i>F</i> (000)	1048
Index ranges	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
θ_{max} [°]	32.572
Reflections collected	29875
Independent reflections	5197
<i>R</i> _{int}	0.0309
Refined parameters	130
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0239
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0696
GooF	1.123
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.422/-0.345

[EtC(NDipp)₂]₂Be 12

Empirical formula	C ₅₉ H ₉₀ Be N ₄
<i>M</i>	864.35
Crystal size [mm]	0.356 × 0.153 × 0.074
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P n a 21</i>
<i>a</i> [Å]	23.0500(14)
<i>b</i> [Å]	16.8166(11)
<i>c</i> [Å]	13.8919(9)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	5384.8(6)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.066
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.061
Transmissions	0.75/0.56
<i>F</i> (000)	1904
Index ranges	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 24
	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 18
θ_{max} [°]	28.325
Reflections collected	42117
Independent reflections	9978
<i>R</i> _{int}	0.0700
Refined parameters	615
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0598
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1634
GooF	1.019
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.425/-0.284

[(*t*-BuC(NDipp)₂)BeOEt]₂ 14

Empirical formula	C ₆₂ H ₉₆ Be ₂ N ₄ O ₂
<i>M</i>	947.44
Crystal size [mm]	0.411 × 0.338 × 0.120
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P b c a</i>
<i>a</i> [Å]	14.2771(4)
<i>b</i> [Å]	19.1875(5)
<i>c</i> [Å]	20.5221(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	5621.9(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.119
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.066
Transmissions	0.75/0.65
<i>F</i> (000)	2080
Index ranges	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 27
θ_{\max} [°]	29.128
Reflections collected	57434
Independent reflections	7558
<i>R</i> _{int}	0.0409
Refined parameters	328
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0571
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1607
GooF	1.027
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.873/-0.304

[HC(PPh₂NSiMe₃)₂]ZnEt 15

Empirical formula	C ₃₃ H ₄₄ N ₂ P ₂ Si ₂ Zn
<i>M</i>	652.19
Crystal size [mm]	0.168 × 0.122 × 0.071
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.0449(4)
<i>b</i> [Å]	11.3757(4)
<i>c</i> [Å]	15.4609(6)
α [°]	81.449(2)
β [°]	85.989(2)
γ [°]	63.035(2)
<i>V</i> [Å ³]	1712.12(11)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.265
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.905
Transmissions	0.75/0.67
<i>F</i> (000)	688
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
θ_{\max} [°]	30.028
Reflections collected	54751
Independent reflections	9449
<i>R</i> _{int}	0.0341
Refined parameters	372
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0344
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0921
GooF	1.038
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.653/-0.507

[HC(PPh₂NPh₂)ZnEt 16

Empirical formula	C ₃₉ H ₃₆ N ₂ P ₂ Zn
<i>M</i>	660.01
Crystal size [mm]	0.230 × 0.167 × 0.066
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.3659(4)
<i>b</i> [Å]	15.8757(6)
<i>c</i> [Å]	18.6550(7)
α [°]	90
β [°]	106.263(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3231.4(2)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.357
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.890
Transmissions	0.75/0.62
<i>F</i> (000)	1376
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
θ_{\max} [°]	30.637
Reflections collected	107020
Independent reflections	9848
<i>R</i> _{int}	0.0401
Refined parameters	402
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0361
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1032
GooF	1.117
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.986/-0.677

[HC(PPh₂NDipp)₂]ZnEt 17

Empirical formula	C ₅₁ H ₆₀ N ₂ P ₂ Zn
<i>M</i>	828.32
Crystal size [mm]	0.180 × 0.117 × 0.084
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	17.8393(7)
<i>b</i> [Å]	20.1786(8)
<i>c</i> [Å]	24.8332(10)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	8939.3(6)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.231
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.657
Transmissions	0.75/0.64
<i>F</i> (000)	3520
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25
	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25
	-31 ≤ <i>l</i> ≤ 32
θ_{max} [°]	30.566
Reflections collected	124639
Independent reflections	11770
<i>R</i> _{int}	0.0601
Refined parameters	514
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0386
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0983
GooF	1.034
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.457/-0.648

[HC(PPh₂NDipp)₂]BeEt 18

Empirical formula	C ₅₁ H ₆₀ Be N ₂ P ₂
<i>M</i>	771.96
Crystal size [mm]	0.298 × 0.176 × 0.092
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P b c a</i>
<i>a</i> [Å]	17.6236(15)
<i>b</i> [Å]	20.2410(17)
<i>c</i> [Å]	24.665(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	8798.5(13)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.166
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.135
Transmissions	0.75/0.38
<i>F</i> (000)	3312
Index ranges	$0 \leq h \leq 24$
	$0 \leq k \leq 29$
	$0 \leq l \leq 35$
θ_{\max} [°]	30.647
Reflections collected	13520
Independent reflections	13520
<i>R</i> _{int}	0.1120
Refined parameters	514
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0527
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1500
GooF	1.085
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.531/-0.378

[C(PPh₂NSiMe₃)₂](BeEt)₂ 19

Empirical formula	C ₃₅ H ₄₈ Be ₂ N ₂ P ₂ Si ₂
<i>M</i>	632.89
Crystal size [mm]	0.222 × 0.214 × 0.100
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	11.4830(8)
<i>b</i> [Å]	17.7068(13)
<i>c</i> [Å]	18.3945(15)
α [°]	90.411(4)
β [°]	91.935(4)
γ [°]	90.137(4)
<i>V</i> [Å ³]	3737.9(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.125
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.205
Transmissions	0.75/0.64
<i>F</i> (000)	1352
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16
	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 25
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 26
θ_{max} [°]	30.672
Reflections collected	100197
Independent reflections	22272
<i>R</i> _{int}	0.0359
Refined parameters	792
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0603
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1629
GooF	1.066
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.774/-1.040

[C(PPh₂NPh)₂](BeEt)₂ 20

Empirical formula	C ₄₁ H ₄₀ Be ₂ N ₂ P ₂
<i>M</i>	640.71
Crystal size [mm]	0.148 × 0.097 × 0.074
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>P b c a</i>
<i>a</i> [Å]	19.0777(16)
<i>b</i> [Å]	17.7914(14)
<i>c</i> [Å]	20.5506(17)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	6975.3(10)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.220
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.156
Transmissions	0.75/0.61
<i>F</i> (000)	2704
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 26
	-24 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 29
θ_{\max} [°]	30.749
Reflections collected	76246
Independent reflections	10418
<i>R</i> _{int}	0.0887
Refined parameters	426
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0476
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1286
GooF	1.021
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.464/-0.374

[(1,4-(*t*-BuNHCONH)₂-(CH₂)₄)₂(ZnMe)₂]Zn 21

Empirical formula	C ₃₀ H ₆₂ N ₈ O ₄ Zn ₃
<i>M</i>	794.98
Crystal size [mm]	0.220 × 0.170 × 0.120
<i>T</i> [K]	180(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	15.5254(8)
<i>b</i> [Å]	8.7165(5)
<i>c</i> [Å]	15.7315(8)
α [°]	90
β [°]	110.688(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1991.62(19)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.326
μ (MoK α [mm ⁻¹])	1.833
Transmissions	0.75/0.64
<i>F</i> (000)	840
Index ranges	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
θ_{max} [°]	27.521
Reflections collected	21907
Independent reflections	4539
<i>R</i> _{int}	0.0297
Refined parameter	204
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0310
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0850
GooF	1.040
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.690/-0.432

[(1,4-(*t*-BuNHCONH)₂-(CH₂)₄)₂(Zn*n*-Pr)₂]Zn 23

Empirical formula	C ₃₄ H ₇₀ N ₈ O ₄ Zn ₃
<i>M</i>	851.09
Crystal size [mm]	0.429 × 0.138 × 0.076
<i>T</i> [K]	100(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	22.9578(9)
<i>b</i> [Å]	9.4132(4)
<i>c</i> [Å]	19.8664(7)
α [°]	90
β [°]	90.492(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	4293.1(3)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.317
μ (MoK α [mm ⁻¹])	1.705
Transmissions	0.75/0.61
<i>F</i> (000)	1808
Index ranges	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32
	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 28
θ_{\max} [°]	30.527
Reflections collected	114664
Independent reflections	12640
<i>R</i> _{int}	0.0325
Refined parameters	501
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0275
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0685
GooF	1.036
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.469/-0.339

[*t*-BuNC(Me)NAlMe₂]₂C₃H₆ 30

Empirical formula	C ₁₉ H ₄₂ Al ₂ N ₄
<i>M</i>	380.52
Crystal size [mm]	0.430 × 0.340 × 0.280
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21
<i>a</i> [Å]	8.5270(2)
<i>b</i> [Å]	11.6905(3)
<i>c</i> [Å]	12.2380(3)
α [°]	90
β [°]	98.4840(10)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1206.59(5)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.047
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.129
Transmissions	0.75/0.67
<i>F</i> (000)	420
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
θ_{max} [°]	30.565
Reflections collected	37756
Independent reflections	7325
<i>R</i> _{int}	0.0255
Refined parameters	238
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0301
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.0803
GooF	1.057
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.269/-0.147

[EtNC(Me)N(CH₂)₄N(AiMe₃)CNEt]AlMe₂ 33

Empirical formula	C ₂₂ H ₅₄ Al ₄ N ₄
<i>M</i>	482.61
Crystal size [mm]	0.280 × 0.220 × 0.150
<i>T</i> [K]	180(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	7.7024(8)
<i>b</i> [Å]	16.6621(16)
<i>c</i> [Å]	12.4291(12)
α [°]	90
β [°]	98.243(5)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1578.6(3)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.015
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.162
Transmissions	0.75/0.68
<i>F</i> (000)	532
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
θ_{max} [°]	29.547
Reflections collected	40361
Independent reflections	4365
<i>R</i> _{int}	0.0420
Refined parameter	136
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0389
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1093
GooF	1.042
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.336/-0.198

[*t*-BuNC(Me)N(CH₂)₃N(AlMe₃)CN*t*-Bu]AlMe₂ 34

Empirical formula	C ₂₅ H ₆₀ Al ₄ N ₄
<i>M</i>	524.69
Crystal size [mm]	0.23 × 0.21 × 0.13
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	14.413(3)
<i>b</i> [Å]	16.861(3)
<i>c</i> [Å]	29.284(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	7116(2)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	0.979
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.148
Transmissions	0.75/0.65
<i>F</i> (000)	2320
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 15
	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-35 ≤ <i>l</i> ≤ 34
θ_{max} [°]	25.42
Reflections collected	104347
Independent reflections	6466
<i>R</i> _{int}	0.0458
Refined parameter	298
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0471
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1216
GooF	1.075
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	1.145/-0.296

[*t*-BuNC(Me)N(CH₂)₄N(AI Me₃)CN*t*-Bu]Al Me₂ 35

Empirical formula	C ₂₆ H ₆₂ Al ₄ N ₄
<i>M</i>	538.72
Crystal size [mm]	0.33 × 0.28 × 0.18
<i>T</i> [K]	180(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.5420(4)
<i>b</i> [Å]	14.8430(6)
<i>c</i> [Å]	13.2769(5)
α [°]	90
β [°]	102.365(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1836.81(13)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	0.974
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.145
Transmissions	0.75/0.69
<i>F</i> (000)	596
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
θ_{max} [°]	28.34
Reflections collected	34486
Independent reflections	4543
<i>R</i> _{int}	0.0247
Refined parameter	154
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0387
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1166
GooF	1.052
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.316/-0.253

[EtNC(Me)N(CH₂)₃N(AlMe₃)CNEt]AlMe₂ 36

Empirical formula	C ₁₅ H ₃₄ Al ₂ N ₄
<i>M</i>	324.42
Crystal size [mm]	0.400 × 0.200 × 0.070
<i>T</i> [K]	100(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	18.5848(10)
<i>b</i> [Å]	12.7364(7)
<i>c</i> [Å]	17.1802(9)
α [°]	90
β [°]	103.854(3)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3948.3(4)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.092
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.148
Transmissions	0.75/0.61
<i>F</i> (000)	1424
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25
	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 20
θ_{max} [°]	30.596
Reflections collected	76423
Independent reflections	11313
<i>R</i> _{int}	0.0457
Refined parameters	395
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0401
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1170
GooF	1.029
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.461/-0.294

[EtNC(Me)N(CH₂)₄N(AiMe₃)CNEt]AlMe₂ 37

Empirical formula	C ₁₆ H ₃₆ Al ₂ N ₄
<i>M</i>	338.45
Crystal size [mm]	0.28 × 0.22 × 0.18
<i>T</i> [K]	120(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	9.1060(4)
<i>b</i> [Å]	12.7670(5)
<i>c</i> [Å]	18.6329(7)
α [°]	90
β [°]	103.725(2)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	2104.34(15)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.068
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.141
Transmissions	0.75/0.58
<i>F</i> (000)	744
Index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
θ_{\max} [°]	26.915
Reflections collected	43558
Independent reflections	4595
<i>R</i> _{int}	0.0450
Refined parameter	200
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0443
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1252
GooF	1.063
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.430/-0.270

PhNC(Me)N(CH₂)₄N(H)CNPh 41

Empirical formula	C ₁₉ H ₂₂ N ₄
<i>M</i>	306.40
Crystal size [mm]	0.170 × 0.150 × 0.080
<i>T</i> [K]	110(1)
Crystal system	monoclinic
Space group	<i>P</i> 21/ <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	6.7130(17)
<i>b</i> [Å]	26.140(7)
<i>c</i> [Å]	9.811(3)
α [°]	90
β [°]	100.626(10)
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	1692.1(8)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} [g·cm ⁻³]	1.203
μ (MoK α [mm ⁻¹])	0.073
Transmissions	0.75/0.68
<i>F</i> (000)	656
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8
	-34 ≤ <i>k</i> ≤ 34
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 11
θ_{max} [°]	28.637
Reflections collected	15835
Independent reflections	4094
<i>R</i> _{int}	0.0611
Refined parameter	208
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0486
<i>wR</i> ₂ [all data]	0.1080
GooF	1.000
$\Delta\rho_{\text{final}}$ (max/min) [e·Å ⁻³]	0.235/-0.248

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die sehr interessante Themenstellung und seine kompetente Betreuung danken. Es gab stets genug Zeit für fachliche Diskussionen, bei der viele gute Ideen zusammenkamen.

Bei Prof. Dr. Malte Behrens möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Dieter Bläser, bei Dr. Christoph Wölper und bei Dominik Naglav für das Durchführen der Röntgenstrukturanalyse und das Lösen der Kristallstrukturen. Dr. Christoph Wölper stand mir auch sonst mit vielen nützlichen Ratschlägen die Kristallisationszucht betreffend zur Seite.

Frau Veronika Hiltenkamp und Frau Kerstin Brauner haben freundlicherweise die Messung der Elementaranalysen übernommen. Auch hier an dieser Stelle ein herzliches Danke schön.

Besonderer Dank gilt auch Monika Rusek, Dennis Dittrich, Dominik Naglav und Kevin Kaiser mit denen ich viele tolle Fach- als auch Nichtfachgespräche führen durfte. Es war eine Freude mit euch zusammenzuarbeiten.

Außerdem danke ich Christopher Friedrich, Verena Schmidt, Vivian Merk, Ann-Kathrin Nohl, Nathalie Biehler, Claus Fricke, David Siegel, Jan Stottrop, Luise Schmidt, Paula Fröschen, Norman Ruttloff, Martyna Gajda und Dr. Aleksandra Gajda für die langjährigen tollen Freundschaften sowie meiner Mutter und Oma für ihre stete Unterstützung. Weiterer besonderer Dank gilt meinem Freund, der mich in jeder Lebenslage unterstützt und für mich da ist.

Zum Schluss möchte ich mich auch bei allen nichtgenannten Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Teilnahme an Fachkonferenzen

1.) GDCh-Wissenschaftsforum, Darmstadt, September 2013:

Posterpräsentation: **Synthesis of new Multimetallic Complexes** Melike Bayram, Benjamin Gutschank, Stephan Schulz.

2.) Junges Chemie Symposium Ruhr, Mülheim, Oktober 2013.

3.) International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo, Juli 2014:

Posterpräsentation: **Multimetallic Bisamidinate-Alane Complexes**, Melike Bayram, Stephan Schulz.

4.) Junges Chemie Symposium Ruhr, Bochum, Oktober 2014:

Posterpräsentation und Vortrag: **Bisamidinate-Aluminum Complexes. Promising candidates for Catalysis?** Melike Bayram, Stephan Schulz.

5.) Minisymposium on Supramolecular Polymers, Essen, Dezember 2014.

6.) Junges Chemie Symposium Ruhr, Essen, September 2015.

Publikationsliste

- 1.) **Heterobimetallic Metal Amidinate Complexes by Stepwise Metalation of Methanetrisamidines.** Benjamin Gutschank, Melike Bayram, Stephan Schulz, Dieter Bläser, Christoph Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 31, 5495-5502.
- 2.) **Syntheses and Structures of Bisamidinate-Alane Complexes.** Melike Bayram, Stephan Schulz, Dieter Bläser, Christoph Wölper, *Organometallics* **2014**, 33, 2080-2087.
- 3.) **Synthesis and X-ray Crystal Structure of Diimidosulfinate Transition Metal Complexes.** Melike Bayram, Dieter Bläser, Christoph Wölper, Stephan Schulz, *Organometallics* **2015**, 34, 3421-3427.
- 4.) **Synthesis and Structure of Zinc Complexes containing sterically demanding Bis(iminodiphenylphosphorane)methanides.** Melike Bayram, Sebastian Gondzik, Dieter Bläser, Christoph Wölper, Stephan Schulz, *Z. anorg. allg. Chem.* **2016**, 642, 847–852.
- 5.) **Synthesis and Structure of Bis(diphenylphosphinimino)methanide and Bis(diphenylphosphinimino)methanediide Beryllium Complexes.** Melike Bayram, Dominik Naglav, Christoph Wölper, Stephan Schulz, *Organometallics* **2016**, 35, 2378–2383.
- 6.) **Synthesis and Structure of Homo- and Heteroleptic Beryllium Complexes Containing *N,N'*-Chelating Ligands.** Melike Bayram, Dominik Naglav, Christoph Wölper, Stephan Schulz, Manuskript in Vorbereitung.
- 7.) **Synthesis and Structure of Bisureazink Complexes.** Melike Bayram, Christoph Wölper, Stephan Schulz, Manuskript in Vorbereitung.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.